



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### **Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

3 3433 06272528 2











6978

107

374725

# Einführung

in die

# Metallographie

von

**Paul Goerens**

Dipl.-Ing.

Assistent am Eisenlittenmechanischen Institut der Kgl. Techn. Hochschule Aachen.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp

1906.

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

## Die elektrischen Öfen

Erzeugung von Wärme aus elektrischer Energie  
und Bau elektrischer Öfen.

Von

**Dr. Wilhelm Borchers**

Geh. Regierungsrat,  
Professor der Metallurgie und Vizepräsident des Instituts für Metallhüttenkunde  
und Elektrometallurgie an der Königl. Techn. Hochschule zu Aachen.

2. Auflage. — Preis 7,— Mk.

## Die Leistungen metallurgischer Öfen.

Von

**Dr. W. Borchers,**

Geh. Regierungsrat, Professor der Metallurgie  
und Vizepräsident des Laboratoriums für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie  
an der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.

Sonderheft der „Metallurgie“,

Zeitschrift für die gesamte metallurgische Technik

Preis 2,— Mk.

## Einrichtungen von elektrolytischen Laboratorien

unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse  
für die Hüttenpraxis.

Von

**H. Nissenon,**

Direktor des Central-Laboratoriums der Aktiengesellschaft zu Stolberg  
und in Westfalen.

Mit 32 in den Text gedruckten Abbildungen. — Preis 2,40 Mk.

## Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege.

Von

**Dr.-Ing. Emil Günther,**

Hütten-Ingenieur, Aachen.

Mit 59 in den Text gedruckten Abbildungen. — Preis 10,— Mk.



# Einführung

in die

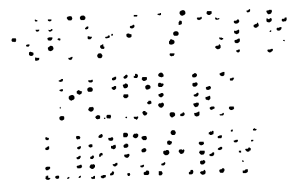
# Metallographie

von

**Paul Goerens**

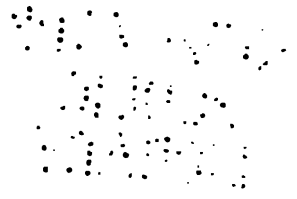
Dipl.-Ing.,

Assistent am eisenhüttenmännischen Institut der Kgl. Techn. Hochschule Aachen.



**Halle a. S.**  
Verlag von Wilhelm Knapp.  
1906.

THE NEW YORK  
PUBLIC LIBRARY  
371925  
ASTOR, LENOX AND  
TILDEN FOUNDATIONS  
R 1966 L



# Inhaltsübersicht.

	Seite
<b>Die physikalischen Eigenschaften der Stoffe.</b>	
Allotropie . . . . .	1
Nachweis der Existenz allotroper Modifikationen auf thermischem Wege . . . . .	3
Abkühlungskurven . . . . .	5
Bedeutung und experimentelle Feststellung derselben . . . . .	5
Temperaturmessung . . . . .	5
Graphische Darstellung . . . . .	12
<b>Die physikalischen Gemische.</b>	
Die wässrigen Lösungen . . . . .	25
Erstarrungsvorgänge . . . . .	26
Graphische Darstellung derselben . . . . .	27
Diskussion der Erstarrungsbilder . . . . .	30
Die geschmolzenen Salze . . . . .	31
Analogie der geschmolzenen Salze mit wässrigen Lösungen . . . . .	32
Die feste Lösung . . . . .	32
Die Legierungen . . . . .	40
Analogie mit den wässrigen Lösungen und geschmolzenen Salzen . . . . .	40
Die Anwendung der Phasenregel . . . . .	41
Zustandsdiagramme der bekannteren binären und ternären Legierungen . . . . .	48
<b>Die Praxis der Metallmikroskopie.</b>	
Die Herstellung der Schliffe . . . . .	105
Schleifen und Polieren nach Martens und nach Le Chatelier . . . . .	106
Die Entwicklung der Struktur . . . . .	114
Beschreibung der verschiedenen Ätzmethoden . . . . .	117
Herstellung der Ätzmittel . . . . .	117
Das Mikroskop . . . . .	121
Beschreibung sowie Anleitung zum Gebrauche des Martensschen sowie des Le Chatelierschen Mikroskopes . . . . .	126
Die photographische Technik . . . . .	136
<b>Spezielle Metallographie der Eisen-Kohlenstofflegierungen.</b>	
Das Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstofflegierungen . . . . .	146
Die Konstituenten der Eisen-Kohlenstofflegierung . . . . .	159
Autorenverzeichnis . . . . .	182
Sachverzeichnis . . . . .	183

12.30  
Steck 9/16

THE NEW YORK  
PUBLIC LIBRARY  
67-1025  
ASTOR, LENOX AND  
TILDEN FOUNDATIONS  
R 1966 L







## Vorwort.

---

Ogleich wir in der Metallographie eine sehr junge Wissenschaft besitzen, so ist das Studium derselben keineswegs eine leichte Aufgabe, was zum Teil seinen Grund darin hat, daß die zahlreichen Arbeiten über diesen Gegenstand in Deutschland noch keine systematische Zusammenstellung erfahren haben. Ferner ist die Nomenklatur der Gefügebestandteile, insbesondere diejenige des Systems Eisen-Kohlenstoff, nicht überall dieselbe, und es haben die Begriffe noch keine feste Umgrenzung erfahren, wodurch namentlich für den Anfänger leicht Mißverständnisse hervorgerufen werden.

Dieses Werkchen verfolgt den Zweck, den Anfänger in die etwas ungewohnten Anschauungen der physikalischen Chemie, soweit dieselben für die Metallographie in Betracht kommen, einzuführen, und ihm die Möglichkeit zu geben, einen Überblick über die Untersuchungsmethoden der Metalle und Legierungen zu gewinnen.

Der Verfasser ist sich wohl bewußt, daß seine Arbeit keinen Anspruch auf Vollkommenheit erheben kann, er bittet seine Fachgenossen um gütige Nachsicht bei der Beurteilung derselben.

Meinem verehrten Lehrer und Chef, Herrn Prof. Dr. Wüst, verdanke ich die Anregung zur Abfassung des Werkchens; ich spreche ihm für die Ratschläge und die Förderung, die er mir angedeihen ließ, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus!

Aachen, im Juni 1906.

**P. Goerens.**



## Die physikalischen Eigenschaften der Stoffe.

**Allotropie.** Die einem Körper zugeführte Wärme wird zur Leistung äußerer Arbeit, zur Temperaturerhöhung und Vermehrung der latenten Energie des Körpers verbraucht. Die zur Leistung äußerer Arbeit dienende Wärmemenge ist bei festen und flüssigen Substanzen gegen die beiden übrigen Beträge so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Die Temperaturerhöhung eines Körpers ist ein Zeichen dafür, daß sein Wärmeinhalt ein größerer geworden ist. Bedeuten  $t$  die Temperatur vor,  $T$  diejenige nach dem Erhitzen in  $^{\circ}\text{C}$ ,  $P$  das Gewicht des Körpers in Gramm,  $c$  seine spezifische Wärme, so ist die aufgenommene Wärmemenge

$$W = P \cdot c (T - t) \text{ Wärmeeinheiten} \dots \dots (1)$$

Die gesamte innere Energie eines Körpers setzt sich aus zwei Teilen zusammen: dem Wärmeinhalt, ausgedrückt durch Formel (1), und dem, was hier mit dem Ausdrucke „latente Energie“ bezeichnet werden soll. Diese letztere entzieht sich der direkten Messung, indessen kommt sie in vielen Fällen als Wärme zum Vorschein; man spricht alsdann von latenter Wärme. Kühlt man 1 Gramm Wasserdampf von etwa  $150^{\circ}\text{C}$  an unter dem Drucke von einer Atmosphäre ab, so beginnt derselbe bei einer Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  sich zu kondensieren und seine „latente Verdampfungswärme“ abzugeben. Ist dies geschehen, sind also 600 Wärmeeinheiten in die Umgebung übergegangen, so hat sich der Wasserdampf von  $100^{\circ}\text{C}$  in Wasser von  $100^{\circ}\text{C}$  verwandelt. Wollte man das Wasser wieder in Dampf verwandeln, so müßten ihm 600 Wärmeeinheiten zugeführt werden; während dieser ganzen Zeit bliebe die Temperatur konstant auf  $100^{\circ}\text{C}$ , trotzdem eine Wärmeaufnahme stattfindet. Sobald die Kondensation des Wasserdampfes beendet ist, sinkt die Temperatur gleichmäßig bis  $0^{\circ}\text{C}$ . Hier findet wieder eine plötzliche Abnahme der inneren Energie statt, während das Wasser sich in Eis verwandelt. Auch bei dieser Umwandlung bleibt die Temperatur konstant auf  $0^{\circ}\text{C}$ , bis die ganze Masse zu Eis geworden ist. Bei dem umgekehrten Vorgange, der Umwandlung von Eis in Wasser, müssen einem Kilogramm Eis 80 Wärmeeinheiten zugeführt werden, um dasselbe aus dem Zustande Eis von  $0^{\circ}\text{C}$  in den Zustand Wasser von  $0^{\circ}\text{C}$  überzuführen.



Die Punkte  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  bezeichnet man allgemein mit dem Namen Umwandlungspunkte. Bei dem gewählten Beispiele Eis, Wasser, Wasserdampf fand in diesen Punkten eine Änderung des Aggregatzustandes statt. Es sind dies Änderungen, welche wir unmittelbar mit unseren Sinnen wahrnehmen können. Nach der kinetischen Theorie unterscheiden sich die verschiedenen Aggregatzustände dadurch voneinander, daß die Beweglichkeit und gegenseitige Stellung der Moleküle verschieden sind. Im festen Aggregatzustande besitzen die Moleküle einen bestimmten Abstand und eine bestimmte Lage zueinander. Wird dieser Abstand vergrößert, oder die Lage verändert (Zug, Verdrehung), so treten Kräfte auf, die Kohäsionskräfte, welche diesen Veränderungen entgegenwirken. Der flüssige Aggregatzustand zeichnet sich dadurch aus, daß die Moleküle wohl an einen bestimmten Abstand voneinander gebunden sind, nicht aber an eine bestimmte Lage. Endlich im gasförmigen Zustande sind die Moleküle in Abstand und Lage unabhängig voneinander. Eine direkte Folge dieser Eigenschaften der verschiedenen Aggregatzustände ist nun, daß ein fester Körper die ihm einmal gegebene Gestalt beibehält, eine Flüssigkeit die Form des Gefäßes annimmt, in welchem sie enthalten ist, doch nur soweit ihr Volumen es zuläßt; Gase füllen jedes beliebige Volumen aus, welches ihnen geboten wird.

Die durch die Änderungen des Aggregatzustandes der Körper bedingten Unterschiede an innerer Energie sind jedoch nicht die einzigen, welchen er unterworfen ist. Ein Beispiel wird diese Tatsache klarlegen. Verbrennt man 12 g Diamant zu Kohlenoxyd, so werden hierbei 26,1 Wärmeeinheiten frei, während bei der Verwendung von reinem, aus Zuckerkohle hergestelltem Kohlenstoff 29,0 Wärmeeinheiten erzeugt werden. In beiden Fällen entstehen 28 g Kohlenoxyd. Trotzdem die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials in den beiden Fällen identisch ist, es werden 12 g Kohlenstoff verbraucht, so sind doch die erzeugten Wärmemengen verschieden. Derselbe Körper, Kohlenstoff, hat also bei der gleichen Temperatur verschiedene Eigenschaften, je nachdem er unter der Form des Diamantes oder der Zuckerkohle vorhanden ist. Diese beiden Formen bezeichnet man als allotrope Formen des Kohlenstoffes. Die Unterschiede zwischen den allotropen Formen eines Körpers sind meistens nicht so ausgeprägt wie diejenigen der verschiedenen Aggregatzustände, doch ist ein prinzipieller Unterschied zwischen den einzelnen Aggregatzuständen oder den allotropen Formen nicht vorhanden. Lothar Meyer äußert sich darüber wie folgt:<sup>1</sup>

„Die Umwandlung einer allotropen Form ist dem Übergang von einem Aggregatzustande in den andern so ähnlich, daß, genau ge-

1) Lothar Meyer in Watt's Dictionary of Chemistry. 2. Aufl. 1888. S. 128.

nommen, die drei Aggregatzustände irgend einer Substanz als drei allotrope Modifikationen derselben beschrieben werden müßten. . . . . Das Schmelzen von Eis z. B. ist die Verwandlung der leichteren in die schwerere Modifikation.“

Sowohl bei dem Übergange von einem Aggregatzustande in den andern als auch bei demjenigen von einer allotropen Modifikation in die andere treten Wärmeerscheinungen auf; was man bei dem ersteren Vorgange mit den Namen „latente Schmelzwärme, latente Verdampfungswärme“ bezeichnet, heißt bei dem letzteren „Umwandlungswärme“.

Folgende Elemente können in verschiedenen allotropen Modifikationen auftreten, sind also polymorph:<sup>1</sup> Antimon, Arsen, Blei, Eisen, Iridium, Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Selen, Silber, Tellur, Zink, Zinn.

Ebenso wie die Übergänge von einem Aggregatzustande in den anderen finden auch diejenigen von einer Modifikation in die andere bei bestimmten Temperaturen statt. Auch hierin sind die beiden Zustandsänderungen einander sehr ähnlich. Bekanntlich ist es möglich, Wasser unter 0° abzukühlen, ohne daß es gefriert, man spricht dann von einer „Unterkühlung“ desselben. Häufig ge-

nügt ein geringer Anstoß, die Gegenwart eines kleinen Eissplitters, um diesen Zustand aufzuheben. Das Wasser wird dann plötzlich zu Eis und die dadurch freiwerdende Wärme erhöht die Temperatur auf nahezu 0° C. Ferner wird die Lage des Gefrierpunktes beeinflusst von der Gegenwart dritter Körper. Auch bei allotropen Umwandlungen beobachtet man sowohl Unterkühlungen als auch den Einfluß dritter Körper. Dieser letztere kann so groß werden, daß die Lage des betreffenden Umwandlungspunktes um mehrere hundert Temperaturgrade sinkt.

Um die Lage der Umwandlungspunkte in übersichtlicher Weise vor Augen zu führen, bedient man sich der graphischen Darstellung. Wenn ein entsprechend erhitzter Körper der langsamen Abkühlung unterworfen wird, so findet in denjenigen Punkten, an welchen Wärme frei wird, eine Verzögerung in der Temperaturabnahme statt. Trägt man Zeit und Temperatur in der Art in ein Koordinatensystem ein,

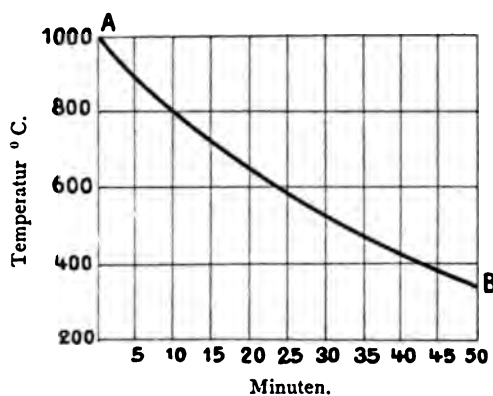


Fig. 1. Abkühlungskurve des reinen Platins.

<sup>1</sup>) Landoldt-Börnsteins physikalisch-chemische Tabellen. Berlin. G. Springer. 1905.

daß darin die Zeit als Abszisse, die Temperatur als Ordinate gewählt wird, und verbindet die einzelnen Punkte durch eine Linie, so stellt diese die Abkühlungskurve des beobachteten Körpers dar.

Fig. 1 zeigt die in dieser Art aufgezeichnete Abkühlungskurve des reinen Platins von  $1000^{\circ}\text{C}$  an. In Fig. 2 ist das Verhalten des Wasserdampfes von  $150^{\circ}\text{C}$  veranschaulicht. Die Abkühlung verläuft bei diesem zunächst gleichmäßig bis  $100^{\circ}$ ; hier findet die Kondensation des Dampfes statt, und während der Zeit von  $ab$  Minuten, während welcher der Vorgang andauert, bleibt die Temperatur konstant auf  $100^{\circ}\text{C}$ . Ist die Kondensation beendet, so sinkt die Temperatur wieder gleichmäßig bis  $0^{\circ}\text{C}$ ; dann gefriert Wasser zu Eis. Auch bei diesem Vorgange wird Wärme frei, welche die Temperatur solange auf  $0^{\circ}\text{C}$  hält, bis die

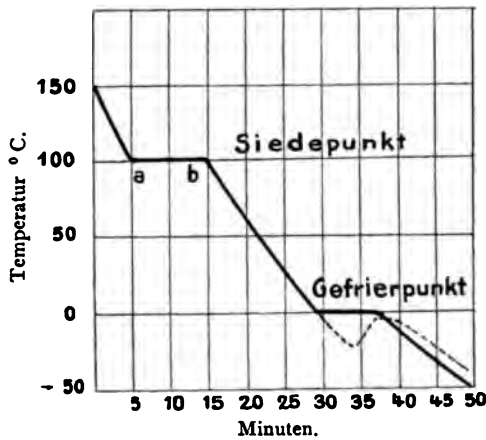


Fig. 2. Abkühlungskurve des Wassers.

ganze Masse fest geworden ist. Hat eine Unterkühlung stattgefunden, so verläuft die Kurve zunächst noch gleichmäßig unter  $0^{\circ}\text{C}$ , um im Augenblicke des Gefrierens auf nahezu  $0^{\circ}\text{C}$  zu steigen; dies wird in Fig. 2 durch den punktierten Teil der Kurve angedeutet.

Erfährt das beobachtete Material außer den Veränderungen des Aggregatzustandes während der Abkühlung allotrope Umwandlungen, so werden auch sie häufig in den Abkühlungskurven zum Aus-

drucke kommen. Fig. 3 zeigt diese Kurve für chemisch reines Eisen, auf welche wir später zurückkommen werden. In dieser entspricht der erste Absatz dem Erstarrungspunkte des Eisens, bei  $1505^{\circ}\text{C}$ , zwischen  $1505^{\circ}\text{C}$  und  $880^{\circ}\text{C}$  befindet sich das Eisen in dem Zustande der „ $\gamma$ -Modifikation“. Diese geht bei  $880^{\circ}\text{C}$  in die zweite, die  $\beta$ -Form über, welche sich bei  $780^{\circ}\text{C}$  in die dritte Modifikation des Eisens, das  $\alpha$ -Eisen verwandelt. Bei der letzteren Temperatur erwirbt das Eisen die Eigenschaft, vom Magneten angezogen zu werden, was oberhalb derselben nicht der Fall war. Die beiden letzteren Umwandlungspunkte des Eisens bezeichnet man nach dem Vorgange von Osmond<sup>1</sup> mit den Buchstaben  $A_{r2}$  und  $A_{r3}$ . Beim Erhitzen eines Eisenstückes (siehe die punktierte Kurve auf Fig. 3) treten, entsprechend den beiden Umwandlungen

<sup>1</sup>) Osmond. — Mikrographische Analyse der Eisen-Kohlenstofflegierungen. W. Knapp, Halle 1906.

$\alpha$ -Eisen  $\rightarrow$   $\beta$ -Eisen und  
 $\alpha$ -Eisen  $\rightarrow$   $\gamma$ -Eisen

Verzögerungen auf, jedoch bei etwas höher liegenden Temperaturen, als dies bei der Abkühlung der Fall war, nämlich bei  $800^{\circ}\text{C}$  und  $905^{\circ}\text{C}$ . Diese Punkte bezeichnet man mit  $A_{c3}$  und  $A_{c2}$ . Den Unterschied in der Temperatur zwischen  $A_r$  und  $A_c$  nennt man Hysterisis. Nach Fig. 3 beträgt für diesen Fall die Hysterisis  $20$  resp.  $25^{\circ}\text{C}$ .

Nicht immer sind die bei den Umwandlungspunkten einer Substanz auftretenden Wärmeerscheinungen erheblich genug, um mit Sicherheit durch Temperaturmessungen festgestellt werden zu können. Da aber in den meisten Fällen auch andere physikalische Eigenschaften, z. B. das spezifische Gewicht, das Kristallsystem, die elektrische Leitfähigkeit, die magnetischen Eigenschaften in diesen Punkten eine plötzliche Veränderung erleiden, kann man häufig durch deren Bestimmung diese Punkte mit genügender Sicherheit feststellen.

**Abkühlungskurven.** Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, bietet uns die Aufstellung der Abkühlungskurve einer Sub-

stanz ein wertvolles Mittel zum Nachweis etwaiger Umwandlungspunkte. Zu diesem Zwecke ist es nötig, eine größere Anzahl aufeinanderfolgender Temperaturmessungen vorzunehmen, weshalb wir uns zunächst mit diesen zu beschäftigen haben.

**Messung der Temperatur.** — Je nach dem Temperaturbereich, in welchem sich die zu beobachtenden Vorgänge abspielen, benutzt man zur Messung Quecksilberthermometer oder Thermolemente. Gewöhnliche Glasthermometer können bei niedrigen Temperaturen angewandt werden; bei höheren Temperaturen muß der Raum über dem Quecksilberfaden mit Gas angefüllt sein, damit durch den entstehenden Druck der Siedepunkt des Quecksilbers erhöht werde. Liegen die zu messenden Temperaturen in der Nähe von  $500^{\circ}\text{C}$  und darüber, so

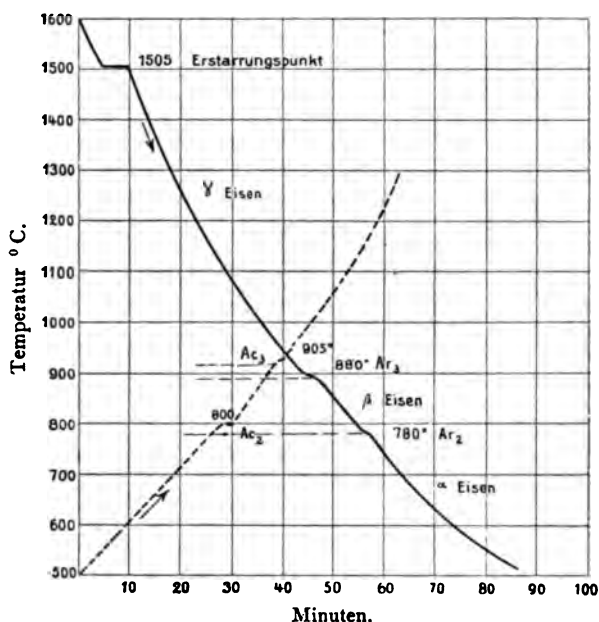


Fig. 3. Abkühlungskurve des reinen Eisens.



würde gewöhnliches Glas zu erweichen beginnen, weshalb man mit Vorteil Instrumente aus geschmolzenem Quarz verwendet.  $600^{\circ}\text{C}$  dürfte wohl die obere Grenze für die Verwendung von Quecksilberthermometern bilden.

Im allgemeinen wird die wirkliche Temperatur eines Mittels verschieden von derjenigen sein, welche an der Thermometerskala abgelesen wird. Es ist nun wichtig, daß man sich ein Urteil darüber verschafft, wie groß diese Differenz ist, in andern Worten, man muß die Ablesung korrigieren. Dies geschieht indem man das zu benutzende Thermometer mit einem sogenannten „Normalthermometer“ vergleicht und die Angaben des ersteren auf das letztere bezieht. Diesen Vergleich führt man praktisch dadurch aus, daß man das zu untersuchende Instrument und ein Normalthermometer zusammen in eine Flüssigkeit bringt, welche langsam und gleichmäßig unter fortwährendem Umrühren erwärmt wird; die gleichzeitig an beiden Skalen abzulesenden Werte werden in einer Tabelle vereinigt, woraus sich bei späteren Messungen die korrigierten Temperaturangaben ohne weiteres ablesen lassen.

Beispiel 1. In folgender Tabelle sind die gleichzeitigen Ablesungen zweier Thermometer gegenübergestellt. Welche Korrektur muß für das zu untersuchende Thermometer *A* angebracht werden, um die Werte auf das Normalthermometer zu reduzieren?

Normalthermometer	Thermometer <i>A</i>
Abgelesene Temperatur $t_n$	Abgelesene Temperatur $t_A$
100	100,5
101	101,5
105	105,5
150	150,5

Man sieht, daß die Ablesungen sämtlich um  $0,5^{\circ}\text{C}$  zu hoch sind. Es gilt für das Thermometer *A* demnach

$$t_n = t_A - 0,5 \quad \dots \quad (1).$$

Beispiel 2. Folgende Tabelle zeigt dieselben Werte für ein zu untersuchendes Thermometer *B*.

$t_n$	$t_B$	$t_B - t_n$
0	0,40	0,40
5	5,42	0,42
10	10,44	0,44
15	15,46	0,46
20	20,48	0,48
25	25,50	0,50
30	30,52	0,52

Man ersieht aus der Tabelle, daß die ursprüngliche Differenz  $0,40^{\circ}$  um  $0,02^{\circ}$  vergrößert wird, wenn die Temperatur um  $5^{\circ}\text{C}$  steigt. Da

in dem beobachteten Temperaturbereich dies gleichmäßig der Fall ist, wird für den vorliegenden Fall die Korrektonsformel lauten:

$$t_n = t_B - \frac{0,02}{5} t_n - 0,40 \dots \dots \dots (1)$$

Hieraus

$$t_n = 0,996 t_B - 0,398 \dots \dots \dots (2).$$

Eine weitere Korrekktion muß bei genauem Arbeiten für die abweichende Temperatur des Quecksilberfadens, die sogenannte Fadenskorrekktion, angebracht werden. Die Normalthermometer werden nämlich in der physikalisch-technischen Reichsanstalt in der Art geeicht, daß auch der Quecksilberfaden die Temperatur des übrigen Quecksilbers besitzt. Da bei den meisten Untersuchungen, welche hier in Betracht kommen, die Skala frei aus der erhitzten Masse herausragt, muß zu den abgelesenen Zahlen der Wert:

$$n \beta (T - t)^1$$

hinzugefügt werden. Hierin bedeuten:

*n* die in Graden ausgedrückte Länge des herausragenden Teiles des Quecksilberfadens,

$\beta$  den scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers im Glase ( $\beta = \sim \frac{1}{6300}$ ),

*T* die zu messende Temperatur,

*t* die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens.

Im allgemeinen genügt es jedoch, wenn man bei 100° C für je 1 Grad des herausragenden Fadens rund + 0,01° als Korrekktion annimmt, bei 200° rund + 0,02°, für noch höhere Temperaturen entsprechend mehr.

In allen Fällen, wo die zu messenden Temperaturen oberhalb 500° C liegen, empfiehlt es sich, ein Thermoelement zur Messung zu benutzen. Diese Instrumente beruhen auf dem folgenden Prinzip: Wenn zwei verschiedene Metalldrähte *A* und *B* (Fig. 4), deren Enden bei *C* miteinander verschweißt während die andern Enden *D* und *E* leitend verbunden sind, im Punkte *C* erhitzt werden, so entsteht in denselben ein elektrischer Strom, dessen elektromotorische Kraft von der Temperaturdifferenz zwischen *C* einerseits und *D*, *E* andererseits abhängig ist.

Das Le Chateliersche Thermoelement besteht aus einem Draht aus chemisch reinem Platin und einem solchen aus Platin, welches mit 10% Iridium oder Rhodium legiert ist. Beide Drähte sind an einem

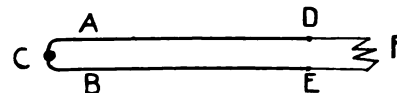


Fig. 4.

1) Nach Landoldt-Börnstein. Physikalisch-Chemische Tabellen. Dritte Auflage 1905, Seite 195.

Ende miteinander verschweißt oder zusammengedreht, so daß eine innige metallische Berührung stattfindet. Zum Messen des Stromes dient ein Zeigergalvanometer (Fig. 5) welches außer einer Skala für die elektromotorischen Kräfte  $S'$  noch eine solche für Temperaturen  $S$  enthält, so daß besondere Berechnungen nicht ausgeführt zu werden brauchen.

Während Quecksilberthermometer durch die häufige Benutzung wenig oder gar nicht beeinflusst werden, ist dies bei den Thermoelementen viel leichter der Fall. Werden die Drähte im erhitzten Zustande mit solchen Substanzen in Berührung gebracht, welche sie chemisch verändern (Schwefel-, Phosphordämpfe, die meisten Metalle im Schmelzfluß), so ändert sich die elektromotorische Kraft der Elemente, und hiermit die angegebene Temperatur. Besonders gefährlich in dieser Beziehung sind kohlenstoffhaltige Gase, welche ihren Kohlenstoff an das Platin abgeben und dieses vollständig mürbe machen, so daß es zur Anfertigung eines



Fig. 5. Millivoltmeter.

Thermoelementes nicht mehr verwendbar ist. Man muß aus diesem Grunde beachten, daß beim Zusammenlöten der Drahtenden in der Knallgasflamme die letztere stets oxydierend wirkt und niemals überschüssigen Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe enthält. Besser ist es, die Drähte überhaupt nicht zu löten, sondern sie nur blank zu schaben und fest gegeneinander zu drehen.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich die Notwendigkeit einer häufigen Kontrolle der Angaben eines Pyrometers. Am besten geschieht dies dadurch, daß man den Schmelzpunkt gewisser Substanzen mittels des zu untersuchenden Thermoelementes mißt und die gefundenen Werte mit den genauen, dem Luftthermometer entsprechenden vergleicht. In der folgenden Tabelle sind eine Anzahl solcher Fixpunkte nach Bestimmungen von Holborn und Day<sup>1</sup> zusammengestellt.

Substanz	Schmelzpunkt °C
Blei	327
Zink	419
Antimon	630,5
Silber	961,5
Gold	1064.

Die Ausführung einer solchen Bestimmung gestaltet sich im allgemeinen wie folgt:

1) Holborn und Day, Annalen der Physik 2, 505, 1900.

Ein Draht des Thermoelements wird durch ein übergeschobenes, sehr dünnes Porzellanröhrchen *A* von dem andern isoliert (Fig. 6). Das Ganze kommt in ein etwas weiteres Rohr *B* aus schwerschmelzbarem Glas, glasiertem Porzellan, Marquardtscher Masse, Quarzglas u. dgl. für Metaldämpfe nicht durchlässigem Material. Eine gewisse Menge von der anzuwendenden Substanz wird in einem Tiegel *C* über seinen Schmelzpunkt erhitzt und dann das Pyrometer in der skizzierten Weise festgehalten, wobei man darauf achten muß, daß die Lötstelle *D* sich etwa in der Mitte der Masse befindet. Die kalten Drahtenden werden mittels Messingklammern mit kupfernem, nicht zu dünnem Leitungsdraht (von etwa 2 mm Dicke) leitend verbunden und in Reagenzgläschen gesteckt, welche in einen mit schmelzendem Eis gefüllten Behälter *E* tauchen.

Die Kupferdrähte endlich leiten den entstehenden Strom zu einem Galvanometer. Ehe die Leitungsdrähte mit den Polklemmen des Galvanometers verbunden werden, muß dieses genau horizontal gestellt werden, zu welchem Zwecke eine Libelle *B* am Apparat angebracht ist (Fig. 5). Sodann wird die Arretierungsvorrichtung gelöst und nachgesehen, ob der Zeiger im Nullpunkte der Skalen

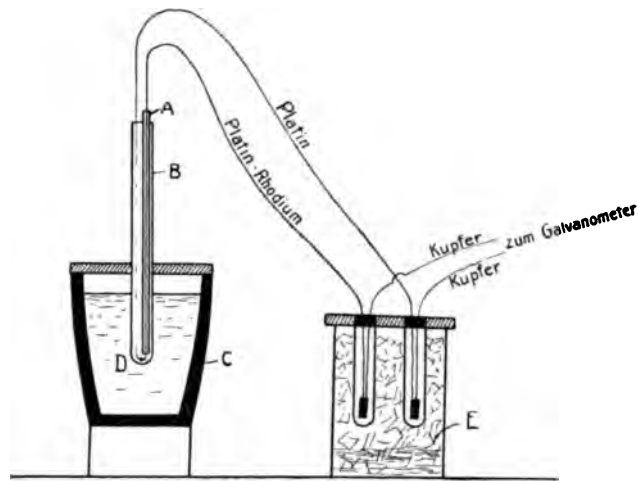


Fig. 6.

zur Ruhe kommt. Geschieht dies nicht, so muß der Zeiger auf Null eingestellt werden. Überläßt man den Tiegel *C* nun der langsamen Abkühlung, so wird während des Erstarrens der Masse die Temperatur eine Zeitlang konstant bleiben. Nachdem dieselbe begonnen hat, weiter zu sinken, erhitzt man den Tiegel, wobei während des Schmelzens der darin enthaltenen Substanz wieder ein Haltepunkt in der Temperaturzunahme zu beobachten ist. Erhitzung und Abkühlung müssen so langsam vor sich gehen, daß beide Haltepunkte bei derselben Temperatur stattfinden. Etwaige Unterkühlungen vermeidet man durch Rühren oder Einwerfen kleiner Splitter fester Substanz (Impfen).

Aus den so erhaltenen Werten für die Schmelzpunkte verschiedener Substanzen entwirft man dann eine ähnliche Korrekturstabelle, wie wir dies für Quecksilberthermometer sahen.

Beispiel: Man habe mittels des zu untersuchenden Thermoelements folgende Punkte festgestellt:

Schmelzpunkt von Blei	. . .	320°C,
„ „ Antimon	. . .	623°C,
„ „ Gold	. . .	1053°C,

Nach der Tabelle Seite 8 sind die wirklichen Schmelzpunkte dieser Elemente, auf das Luftthermometer bezogen für Blei = 327°, Antimon 630,5°, Gold 1064°C.

Die gefundenen Differenzen betragen demnach

bei 327°C	. . .	327 — 320 = 7°C,
„ 630°C	. . .	630,5 — 623 = 7,5°C,
„ 1064°C	. . .	1064 — 1053 = 11°C.

Bis zur Temperatur 630° ist die zu den gefundenen Werten zu addierende Zahl konstant 7°C mit genügender Annäherung. Darüber hinaus muß außer diesen 7° ein weiterer Betrag addiert werden, welcher sich wie folgt berechnet:

Von 630° bis 1064° werden 11 — 7 = 4° mehr addiert, also
auf 1064 — 630 = 434° beträgt die Korrektur 4°
„ „ „ „ „ „ „ $\frac{4}{434}$

In anderen Worten: für jedes Grad über 630°C werden außer der konstanten Zahl 7 noch  $\frac{4}{434}$  addiert.

Demnach beträgt die Korrektionsformel:

$$T = t + 7 + \frac{4}{434} (t - 630).$$

Hierin bedeuten:

$T$  die auf das Luftthermometer bezogene Temperatur in °C,

$t$  die von dem Pyrometer angezeigte Temperatur.

Die vorstehenden Berechnungen geben nur richtige Werte unter der Voraussetzung, daß die kalten Enden, welche mit dem Kupferdraht durch die Klemmen leitend verbunden sind, in Wirklichkeit °C besitzen. Hat man kein Eis zur Verfügung, so bringt man statt desselben Wasser in das die Reagenzgläser enthaltende Gefäß. Das Galvanometer bleibt auf Null eingestellt. Durch die Erwärmung auf Zimmertemperatur  $t$  entsteht in den kalten Lötstellen ein Strom, welcher dem von der warmen Lötstelle ausgehenden entgegengerichtet ist. Die elektromotorische Kraft dieses neuen Stromes sei  $a$ ; durch ihn wird ein gewisser Teil des Hauptstromes vernichtet. Diese  $a$  Volt entsprechen auf der Skala einer gewissen Anzahl von Graden, welche um so kleiner ist, je höher die Temperatur der warmen Lötstelle ist. Die anzubringende Korrektur wird also nur einen Bruchteil der Zimmertemperatur betragen, dessen Faktor man aus untenstehender Tabelle mit hinreichender Genauigkeit entnehmen kann.

Temperatur	$k$	Temperatur	$k$
0°	1,00	600°	0,54
100°	0,89	700°	0,52
200°	0,76	800°	0,51
300°	0,65	900°	0,50
400°	0,59	1000°	0,49
500°	0,56		

Die Korrektonsformel lautet nach dem Vorstehenden:

$$T = t + kt'$$

Hierin bedeuten:  $T$  die auf 0° bezogene Temperatur der warmen Lötstelle,  
 $t$  die angezeigte Temperatur,  
 $t'$  die Temperatur der kalten Lötstelle,  
 $k$  den aus obiger Tabelle für die betr. Temperatur zu entnehmenden Korrektionsfaktor.

Auf eine weitere Korrektion muß hier noch aufmerksam gemacht werden. Bei der Aufstellung von Abkühlungskurven wird eine ähnliche Anordnung des Thermoelementes usw. benutzt, wie in Fig. 7 dargestellt ist. Nehmen wir an, daß ein durch die Röhren  $A$  und  $B$  geschütztes Thermoelement in eine Masse  $S$  getaucht ist; das ganze System besitze die Temperatur  $T_a^0$ . In einem gegebenen Augenblicke möge die Substanz  $S$  beginnen sich abzukühlen, und zwar soll die Abkühlungsgeschwindigkeit von  $S$  gleich  $a$  sein, d. h. in einer Sekunde soll die Temperatur um  $a^0$  sinken. Nach einer gewissen Zeit,  $n$  Sekunden, wird die Temperatur von  $S$  sein:

$$T_b = T_a - na.$$

Nun ist im allgemeinen das Rohr  $B$  ein so schlechter Wärmeleiter, daß es seine Wärme nicht rasch genug abgeben kann; nach der Zeit  $n$  wird demnach seine Temperatur  $T_c$  etwas höher sein, als diejenige der Masse  $S$ .

Die Differenz  $T_c - T_b$  ist um so größer, je rascher die Abkühlung ist.

$$\text{Hieraus ergibt sich } T_c - T_b = k \cdot a \dots \dots \dots (1)$$

Umgekehrt wird bei der Erwärmung von  $S$  die angezeigte Temperatur des Rohrrinnern niedriger sein als diejenige von  $S$ . Auch dieser Betrag ist der Geschwindigkeit der Temperaturzunahme proportional.

Bedeutet  $e$  die Erwärmungsgeschwindigkeit,  $T_d$  die Temperatur von  $S$ ,  $T_a$  diejenige des Rohrrinnern, dann wird

$$T_b - T_d = k \cdot e \dots \dots \dots (2)$$

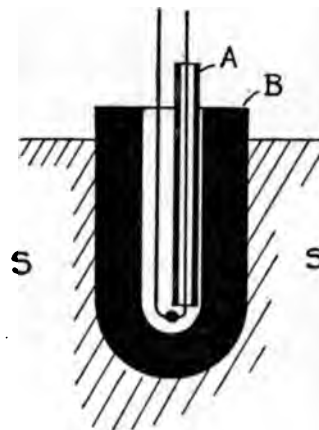


Fig. 7.

Aus (1) und (2) ergibt sich

$$\frac{T_b - T_d}{T_c - T_b} = \frac{e}{a} \quad \dots \quad (3)$$

Eine andere Form für diesen Ausdruck gibt folgende Formel:

$$T_b = \frac{e}{a+e} T_c + \frac{a}{a+e} T_d \quad \dots \quad (4)$$

### Graphische Darstellung der Abkühlungskurven.

Die einfachste Art der graphischen Darstellung besteht darin, daß man die Temperatur als eine Funktion der Zeit aufzeichnet. Zu dem Zwecke würde man an der Thermometer- oder Galvanometerskala z. B.

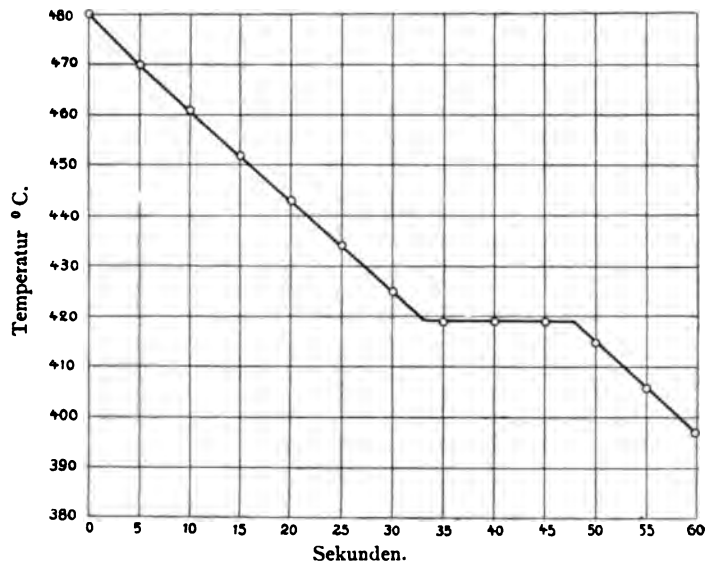


Fig. 8.

alle 5 Sekunden die Temperatur ablesen und die erhaltenen Punkte zu einer kontinuierlichen Kurve vereinigen.

Beispiel 1. Eine geschmolzene Zinkmasse, welche in einem Tiegel der Abkühlung überlassen wird, soll nach verschiedenen Zeitintervallen folgende Temperaturen aufweisen:

Temperatur °C	Zeit in Sekunden nach Beginn des Versuches
480	0'
470	5"
461	10"
452	15"
443	20"
434	25"

Temperatur °C	Zeit in Sekunden nach Beginn des Versuches
425	30''
419	35''
419	40''
419	45''
415	50''
406	55''
397	60''

Selbstverständlich müssen alle Ablesungen nach den oben gegebenen Regeln korrigiert werden. Aus obiger Tabelle konstruiert man nun die

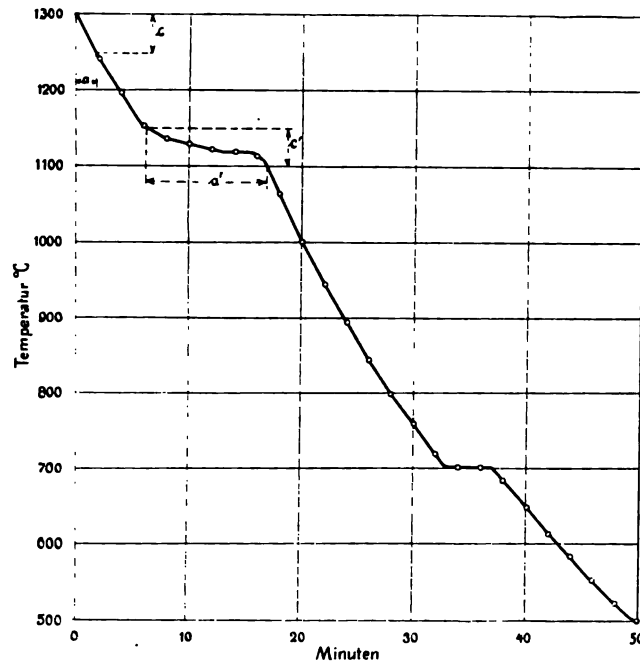


Fig. 9.

Abkühlungskurve in der Art, daß man die Sekunden als Abszissen, die Temperaturen als Ordinaten wählt, wie dies in Fig. 8 ausgeführt ist.

Diese Darstellungsmethode eignet sich nur in solchen Fällen, wo der in Frage kommende Vorgang lange genug andauert, um in einer in dieser Weise aufgezeichneten Kurve zum Ausdruck zu kommen. Bei Erstarrungsvorgängen ist dies meistens der Fall, nicht aber bei vielen allotropen Umwandlungen.

Osmond stellt daher die Abkühlungskurven in der Weise dar, daß er als Abszissen die Temperaturen wählt, als Ordinaten die Anzahl von Sekunden, welche der Körper benötigt, sich um ein bestimmtes Temperaturintervall abzukühlen.



Beispiel. Fig. 9 stelle eine nach der untenstehenden Tabelle entworfene Abkühlungskurve (graues Roheisen) dar, wie wir sie bisher kennen gelernt haben.

Tabelle.

Minuten nach Beginn des Versuches	Temperatur ° C	Minuten nach Beginn des Versuches	Temperatur ° C
0	1300	26	847
2	1242	28	800
4	1197	30	760
6	1154	32	720
8	1135	34	702 Stillstand
10	1130	36	702
12	1124	38	685
14	1120 Stillstand	40	650
16	1117	42	615
18	1065	44	585
20	1000	46	564
22	945	48	523
24	896	50	500

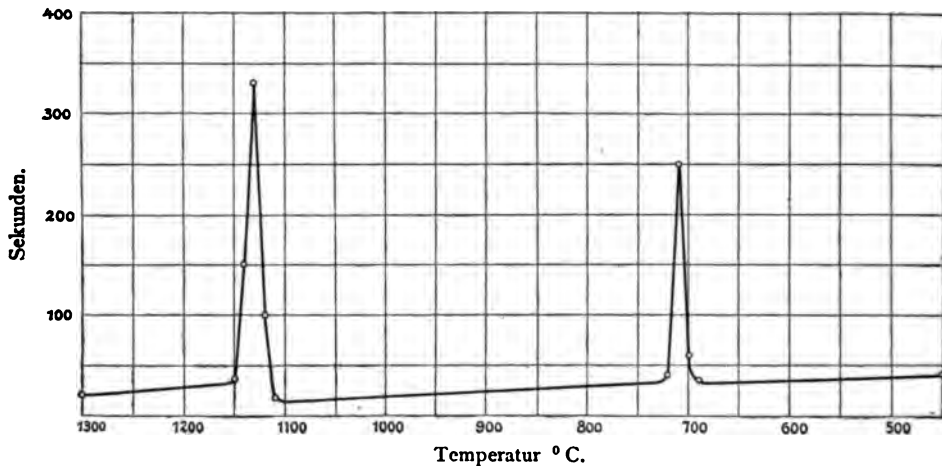


Fig. 10. Abkühlungskurve nach Osmond.

Man erkennt in Fig. 9, daß  $a$  die Anzahl von Minuten darstellt, welche der Körper benötigt, um sich von  $1300^{\circ}\text{C}$  auf  $1250^{\circ}\text{C}$  abzukühlen,  $a'$  diejenige für die Abkühlung von  $1150$  auf  $1100^{\circ}$ . Man erhält nun die Osmondsche Kurve, indem man diese Werte  $a$  von 10 zu 10 Grad bestimmt, und als Ordinaten in ein System einträgt, dessen Abszissen die entsprechenden Temperaturen angeben. Dies ist in Fig. 10 durchgeführt. Man sieht, daß die Methode ein sehr übersichtliches Bild gibt, sie genügt jedoch nicht, um die wirkliche Lage der Halte-

punkte genau festzulegen, da die Ordinaten für Temperaturintervalle, nicht aber Temperaturen gelten. Besser gelingt dies, wenn man die Aufzeichnung in der Art vornimmt, daß man als Ordinaten die Abkühlungsgeschwindigkeiten wählt. In der Kurve Fig. 11 bedeutet  $\frac{c}{2}$  die

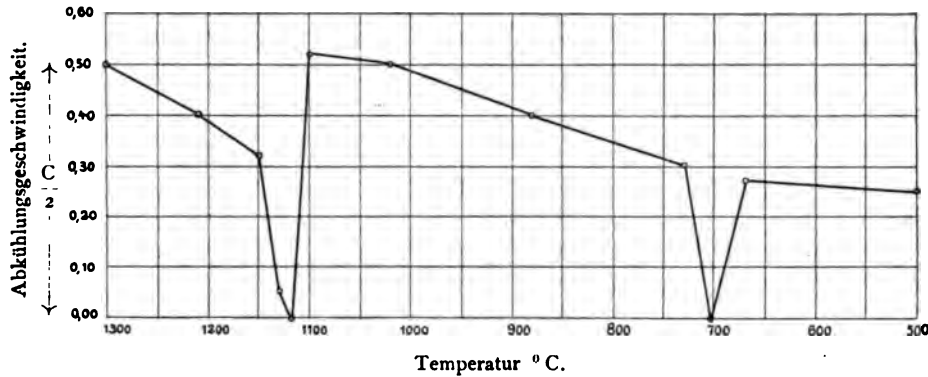


Fig. 11. Kurve der Abkühlungsgeschwindigkeit.

Anzahl von Graden, um welche sich der Körper bei der Temperatur  $1300^{\circ}\text{C}$  pro Sekunde abkühlt. Während eines Haltepunktes wird diese Geschwindigkeit gleich Null, die Kurve muß alsdann die Abszissenachse berühren. Fig. 11 zeigt das den Kurven Fig. 9 und 10 entsprechende Geschwindigkeitsdiagramm, welche für die selbsttätige Aufzeichnung von Abkühlungskurven von Wichtigkeit ist.

#### Ausführung der Versuche.

Handelt es sich darum, die Abkühlungskurve von Schmelzen aufzunehmen, welche bereits unterhalb  $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$  flüssig werden, so kann man Quecksilberthermometer zur Temperaturmessung verwenden. Um vergleichbare Resultate zu erlangen, ist es angebracht, konstante Gewichtsmengen bei der ganzen Versuchsreihe anzuwenden, und auch die übrigen Bedingungen möglichst gleichmäßig zu halten. Fig. 12 zeigt eine Versuchsanordnung, wie sie zur Untersuchung von Blei-, Zinn-, Wismut-, Kadmium- und ähnlichen Legierungen geeignet ist. Die abgewogenen Metalle kommen in ein durch ein äußeres Eisenrohr *B* geschütztes Reagenzglas *A* aus schwer schmelzbarem Glase, welches an ein Stativ festgeklemmt wird. Der Zwischenraum zwischen *A* und *B* kann mit Sand oder Chamottmehl angefüllt werden. Mittels eines

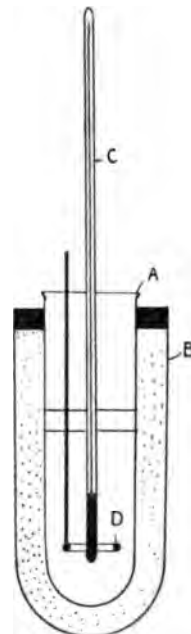


Fig. 12.

Bunsenbrenners schmilzt man die Legierung unter Zusatz von etwas Wachs, Holzkohle u. dgl., welche die Schmelze vor der Wirkung der Luft schützen sollen. Ist die Masse gut flüssig, so taucht man ein als Rührer dienenden Glasstab *D*, dessen unteres Ende zu einem Ring umgebogen ist, hinein, hierauf das vorher angewärmte Thermometer, dessen Kugel sich in der Mitte des Metallbades befinden muß. Hat man noch etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, so überläßt man die Schmelze sich selbst, indem man gleichzeitig den Rührer auf und ab bewegt. In gleichen Zeitabständen, etwa alle halbe Minute, liest man die Temperatur ab. Das Rühren wird während der Ablesungen fortgesetzt, doch nur bis zu dem Augenblicke, wo man einen deutlichen

Widerstand empfindet. Wenn nämlich die Erstarrung beginnt, so könnte ein weiteres Rühren dadurch schädlich wirken, daß die Kristalle von der übrigen flüssigen Masse getrennt und einer späteren Reaktion mit derselben entzogen würden.

Handelt es sich darum, die Abkühlungsverhältnisse auch in Temperaturen unterhalb der Zimmertemperatur zu verfolgen (Erstarrungspunkte leichtflüssiger Amalgame), so benutzt man hierzu mit Vorteil ein mit Kohlensäureschnee gefülltes Dewarsches Gefäß (Fig. 13). Letzteres besteht aus einem doppelwandigen Glaszylinder *D*, welcher luftleer gepumpt ist. Das Gefäß wird mit Kohlensäureschnee angefüllt und das Reagenzglas *K* eingeführt. Temperaturbeobachtung und Rühren geschehen wie oben beschrieben.

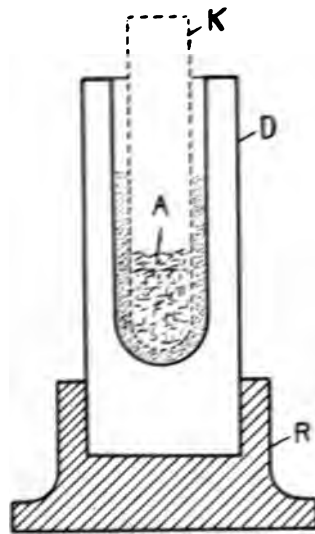


Fig. 13. Dewarsches Gefäß.

Müssen die Versuche bei Temperaturen angestellt werden, welche die Verwendung von Quecksilberthermometern ausschließen, oder läßt sich aus einem andern Grunde ein solches nicht anwenden, so benutzt man Thermoelemente in Verbindung mit einer Versuchsanordnung, wofür sie für die Eichung derselben benutzt wird (Fig. 6 auf Seite 9).

In manchen Fällen ist man gezwungen, die Abkühlung so rasch erfolgen zu lassen, daß die Beobachtung mit Sekundenuhr wegen der großen Anzahl der Ablesungen nicht genügt. Man pflegt in solchen Fällen einen Chronographen zur Zeitbestimmung zu verwenden (Fig. 14 und 15).

Ein in einem Gehäuse befindliches Uhrwerk, dessen Gang durch den Zentrifugalregulator *R* geregelt wird, versetzt die Trommel *A* durch die beiden Zahnräder *F* in gleichmäßige Umdrehung. Die Trommel besitzt einen Umfang von 300 mm und mache eine Umdrehung pro

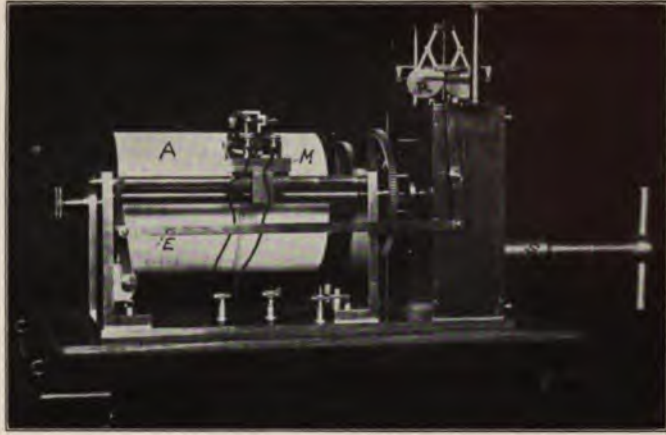


Fig. 14. Richardscher Chronograph, Seitenansicht.

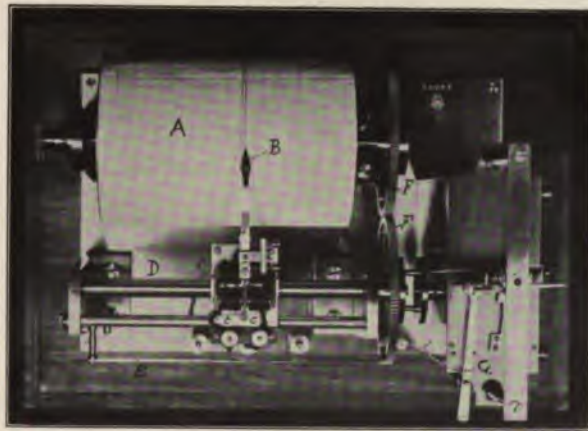


Fig. 15. Richardscher Chronograph, Draufsicht.

THE NEW YORK  
PUBLIC LIBRARY  
ASTOR, LENOX AND  
TILDEN FOUNDATIONS

Minute. Auf der Achse des ersten Zahnrades sitzt eine Leitspindel, in welche ein flaches Schraubengewinde von 2 mm Ganghöhe eingeschnitten ist. Die Leitspindel führt, ähnlich wie dies bei Drehbänken geschieht, einen Schlitten, welcher die Zeichenfeder *B* trägt. Rechts und links von dieser Schreibfeder befindet sich je ein Elektromagnetenpaar *C*; wird in diesen ein elektrischer Strom geschlossen, so ziehen sie den Arm, welcher die Feder trägt, an und veranlassen letztere zu einem Ausschlage. Befindet sich also das Uhrwerk im Gange, so zeichnet die Feder auf einem auf die Trommel gespannten Blatt Papier eine kontinuierliche Schraubenlinie von 2 mm Ganghöhe auf; wurde der Strom ein oder mehrere Male geschlossen, so befinden sich an entsprechenden Stellen der Linie Häkchen. Während einer Minute durchläuft die Feder einmal den Trommelumfang, zeichnet also eine Linie von 300 mm Länge auf. Eine Sekunde entspricht demnach  $300 : 60 = 5$  mm. Sind also zwei aufeinanderfolgende Häkchen z. B. um 35 mm voneinander entfernt, so waren zwischen den beiden Stromschlüssen  $35 : 5 = 7$  Sekunden verfloßen.

Das An- und Abstellen des Uhrwerkes geschieht mittels des Hebels *EG*, das Aufziehen mit dem Schlüssel *S*. Ist der Schlitten an das Ende seiner Bahn gelangt, so stößt derselbe gegen einen Arm des Hebelwerkes *E*, wodurch das Uhrwerk automatisch gebremst wird.

Zur Ausführung von Abkühlungsversuchen hat sich folgende Anordnung bewährt:

Während der Tiegel mit dem geschmolzenen Inhalte aus dem Ofen genommen wird, heizt man mittels einer Gebläseflamme das untere Ende des Thermoelementschutzrohres an, um später beim Einführen in die geschmolzene Masse ein Springen desselben zu verhüten. Ist der Tiegel an Ort und Stelle, so führt man das Röhrchen ein und bedeckt den Tiegel mit einem in zwei Stücke geschnittenen Deckel. Gleichzeitig setzt man das Uhrwerk des Chronographen durch Lüften der Bremse in Gang. Die Drähte des Thermoelementes führen aus dem Röhrchen zu einem Eiskasten, wo ihre Enden durch Messingklemmen mit kupfernen Leitungsdrähten von mindestens 1 mm Stärke verbunden sind; letztere führen zu dem Galvanometer, welcher auf einer erschütterungsfreien Unterlage steht. Man beobachtet nunmehr den Galvanometerzeiger durch ein Vergrößerungsglas. Jedesmal, wenn derselbe einen Teilstrich der Temperaturskala passiert, schließt man durch einen Schlag mit der Hand auf den Hebel eines Kontaktes den von 3 Zellen gelieferten Strom in den Elektromagneten. Dadurch wird die Nadel zu einem Ausschlage veranlaßt, welcher sich alle  $10^{\circ}$  C wiederholt.

Ist die Abkühlung beendet, so schneidet man das Blatt von der Trommel, trägt neben jedes Häkchen die entsprechende Temperatur ein und mißt die Abstände zwischen den aufeinanderfolgenden Haken.

Der fünfte Teil dieser in Millimetern ausgedrückten Abstände ergibt die Anzahl von Sekunden, welche die Masse gebraucht, um sich um  $10^{\circ}\text{C}$  abzukühlen.

Alle bis jetzt beschriebenen Methoden erfordern individuelle Beobachtungen, werden also mit den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern behaftet sein. Um die letzteren auszuschalten, bemühte man sich, Anordnungen zu treffen, welche ein selbsttätiges Aufzeichnen der Abkühlungskurven ermöglichten. Es ist besonders das Verdienst Roberts-

Austens, diese Apparate konstruiert und verbessert zu haben; seine verschiedenen Konstruktionen beschreibt er ausführlich in fünf Berichten an das Alloys Research Committee der Institution of Mechanical Engineers. (S. Fußnote Seite 20.)

Das Prinzip seiner ersten Konstruktionen bestand darin, den in den Drähten eines Le Chatelier'schen Thermoelementes zirkulierenden Strom in die bewegliche Spule eines Spiegelgalvanometers zu leiten. Ein Lichtstrahl, welcher auf den Spiegel fiel, wurde von diesem auf eine lichtempfindliche Platte geworfen und bei einer Drehung des Spiegels in horizontaler Richtung verschoben. Gleichzeitig wird die Platte durch eine besondere Vorrichtung gleichmäßig in vertikaler Richtung bewegt, so daß die auf der Platte durch den Lichtstrahl erzeugte Kurve die Resultierende aus Temperatur- und Zeitänderung ist.

Es zeigte sich jedoch, daß die auf diese Weise aufgezeichneten Abkühlungskurven geringe Schwankungen der Temperaturabnahme nicht deutlich wiedergaben. Ein empfindlicheres Galvanometer zu benutzen, ging wegen des allzugroßen Ausschlages für größere Temperaturunterschiede nicht an, da einmal die Aufhängedrähte der Spule alsdann zu stark verdreht wurden und dann der Nullpunkt nicht konstant bleibt, andererseits durch die notwendigen großen Plattendimensionen der Apparat unhandlich wird.

Eine große Verbesserung bestand nun darin, daß dem im Thermoelemente kreisenden Strom ein konstanter Strom entgegengeschaltet wird, so daß nur der Unterschied zwischen den beiden Strömen in das Galvanometer gelangt, welches nunmehr genügend empfindlich gemacht werden kann.

Endlich nahm Roberts-Austen eine weitere Verbesserung vor, welche in seinem fünften und letzten Bericht beschrieben ist, und auf die wir hier näher eingehen wollen. Das Prinzip ist folgendes: *A*,

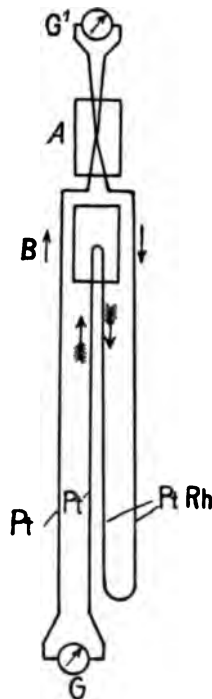


Fig. 16.

Kompensationsschaltung zur Bestimmung von Abkühlungskurven nach Roberts-Austen.

(Fig. 16) sei ein Körper, welcher innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturgrenzen keine kritischen Punkte aufweist, etwa Platin. In diesen ist ein Thermoelement eingeführt, worin, wenn  $A$  erhitzt wird, ein Strom entsteht, welcher in der Lötstelle die Richtung Platin-Platin-Rhodium besitzt (glatte Pfeile).  $B$  sei der zu untersuchende Körper, ebenfalls mit einem Thermolemente versehen; der hierin kreisende Strom wird durch die gefiederten Pfeile angegeben. Werden nun diese beiden Thermolemente gegeneinandergeschaltet, also Platin mit Platin, Platin-Rhodium mit Platin-Rhodium verbunden, so wirkt das ganze System wie ein einzelnes Thermolement, dessen eine Lötstelle in  $A$  die andere in  $B$  sich befindet. Der in dem System kreisende Strom gibt demnach die Temperaturdifferenz zwischen  $A$  und  $B$  an; derselbe ist Null, solange  $A$  und  $B$  gleiche Temperaturen besitzen, tritt in  $B$  eine Verzögerung in der Temperaturabnahme ein, so sinkt die Temperatur von  $A$  rascher als diejenige

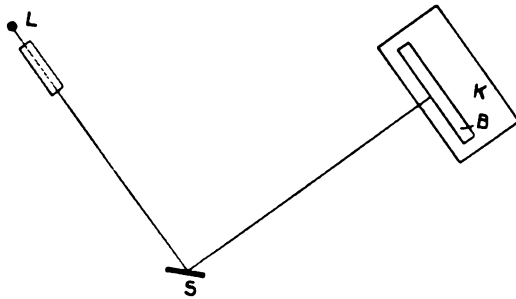


Fig. 17.

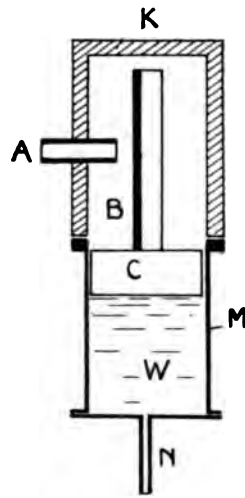


Fig. 18.

von  $B$  und es entsteht ein Strom, welcher in dem Galvanometer  $G$  gemessen werden kann.

Die Ausschläge des Galvanometers werden auf einer photographischen Platte aufgezeichnet, welche eine gleichmäßige Verschiebung in vertikaler Richtung erfährt. Roberts-Austen benutzt hierzu folgende Einrichtung: Eine Lichtquelle  $L$  (Fig. 17) sendet das Bild eines schmalen vertikalen Spaltes auf den Galvanometerspiegel  $S$  welcher das Licht auf die Vorderseite eines Kastens  $K$  wirft, worin sich ein horizontaler Spalt  $A$  befindet (Fig. 18). Durch den letzteren tritt das Licht ein und trifft eine lichtempfindliche Platte  $B$ . Diese ist in vertikaler Stellung auf einem Kasten  $C$  befestigt, welcher auf einem Wasserbade  $W$  schwimmt. Wird diesem Wasserkasten gleichmäßig Wasser zugeführt, so steigt das Niveau und hebt den Kasten  $C$  mit der Platte in die Höhe. Die auf dieser aufgenommene Kurve ist die Resultierende aus Zeit und der Temperaturdifferenz der beiden Körper  $A$  und  $B$ . Um festzustellen,



bei welchen Temperaturen bei *B* Wärmeentwicklungen auftreten, muß man gleichzeitig mit dieser Kurve der Temperaturdifferenzen diejenige der Temperaturen aufnehmen. Dies kann man z. B. dadurch bewerkstelligen, daß man ein drittes Thermoelement in das System einführt (Fig. 16) und diesen Strom in einem weniger empfindlichen Galvanometer *G'* mißt. Letzteres kann man in der Weise aufstellen (Fig. 19),

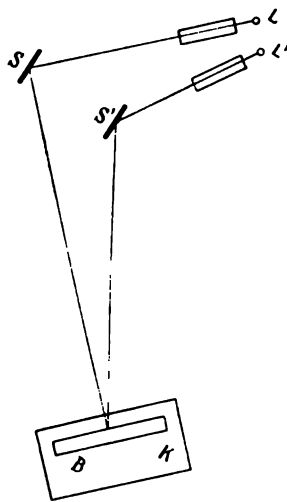


Fig. 19.

Man kann die Verwendung eines dritten Thermoelements sparen, indem man den von *A* kommenden Strom abzweigt und direkt in das Galvanometer *G'* führt, wie dies Roberts-Austen tut.<sup>1</sup> Prof. Heyn<sup>2</sup> hat dieser ganzen Anordnung eine Form gegeben, durch welche etwaige äußere Unterschiede in der Temperaturabgabe, hervorgerufen durch die große Entfernung der beiden Stücke *A* und *B*, vermieden werden. In Fig. 20 stellt *I* die zu untersuchende Probe vor, *II* ist der Vergleichskörper aus Hartporzellan. Sämtliche Stücke sind so bearbeitet, daß sie zusammengestellt Zylinderform besitzen, wodurch die Wärmeabgabe sehr gleichmäßig wird.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Abkühlungskurve mit Zeit- und Temperaturkoordinaten wurde von Charpy eingeführt.

Zur Erzeugung einer gleichmäßigen Bewegung benutzt derselbe ein dem oben beschriebenen Chronographen ähnliches Uhrwerk, welches einen in einem lichtdichten Kasten befindlichen, mit empfindlichem Papier überzogenen Zylinder in gleichmäßige Umdrehung versetzt. Die Achse

daß sein Spiegel das Bild einer zweiten Lichtquelle *L'* auf dieselbe Platte wirft, worauf nunmehr zwei Kurven aufgezeichnet werden, welche eine der Koordinaten, die der Zeit, gemeinschaftlich haben.

Man kann die Verwendung eines dritten Thermoelements sparen, indem man den von *A* kommenden Strom abzweigt und direkt in das Galvanometer *G'* führt, wie dies Roberts-Austen tut.<sup>1</sup>

Prof. Heyn<sup>2</sup> hat dieser ganzen Anordnung eine Form gegeben, durch welche etwaige äußere Unterschiede in der Temperaturabgabe,

hervorgerufen durch die große Entfernung der beiden Stücke *A* und *B*, vermieden werden. In Fig. 20 stellt *I* die zu untersuchende Probe vor, *II* ist der Vergleichskörper aus Hartporzellan. Sämtliche Stücke sind so bearbeitet, daß sie zusammengestellt Zylinderform besitzen, wodurch die Wärmeabgabe sehr gleichmäßig wird.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Abkühlungskurve mit Zeit- und Temperaturkoordinaten wurde von Charpy eingeführt.

Zur Erzeugung einer gleichmäßigen Bewegung benutzt derselbe ein dem oben beschriebenen Chronographen ähnliches Uhrwerk, welches einen in einem lichtdichten Kasten befindlichen, mit empfindlichem Papier überzogenen Zylinder in gleichmäßige Umdrehung versetzt. Die Achse

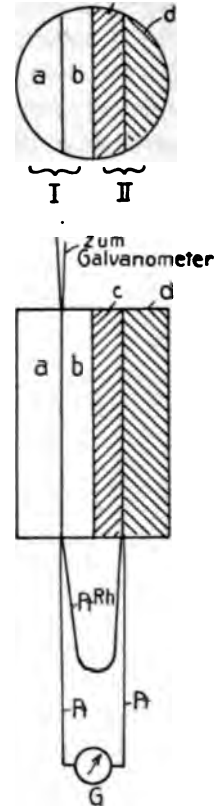


Fig. 20.

Kompensationschaltung zur Bestimmung von Abkühlungskurven nach Heyn.

1) Roberts-Austen, — 5 Berichte an: Institution of Mechanical Engineers. Proceedings 1891 Seite 543; 1895 S. 238; 1893 S. 102; 1897 S. 31; 1899 Februar.

2) E. Heyn. — I. Bericht über die mikroskopische Untersuchung der etc. Verh. des Ver. zur Bef. d. Gewerbeleißes. November 1904 Berlin.

dieses Zylinders ist horizontal. Auf den Galvanometerspiegel fallen zwei Bündel Lichtstrahlen; das eine wird so auf den Zylinder gerichtet, daß es durch einen schmalen Spalt eintreten, und auf dem gleichmäßig rotierenden Zylindermantel eine kontinuierliche Linie aufzeichnen kann. Die von der zweiten Lichtquelle herrührenden Strahlen werden auf einen Schirm reflektiert und auf diese Weise der individuellen Beobachtung zugänglich gemacht.

Eine sehr elegante Versuchsanordnung konstruierten Saladin, Ingenieur der Kreuzotwerke, und Le Chatelier.<sup>1</sup>

Die bisher beschriebenen Methoden ermöglichten nur die Temperaturdifferenz zwischen dem zu untersuchenden Körper und dem Vergleichskörper als eine Funktion der Zeit aufzuzeichnen. Will man dieselbe als eine Funktion der Temperatur haben, so sind zwei Aufnahmen nötig, die Kurve der Temperaturdifferenzen als Funktion der Zeit und

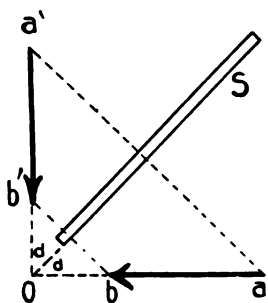


Fig. 21.

Wirkung des schrägen Prismas in dem Apparate von Saladin-Le Chatelier.

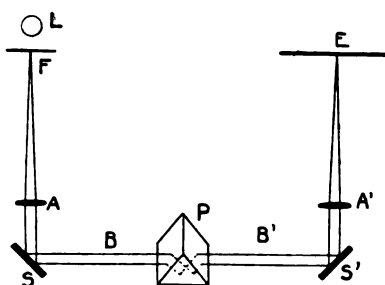


Fig. 22.

Strahlengang in dem Apparate Saladin-Le Chatelier.

die Abkühlungskurve d. i. die wirkliche Temperatur als Funktion der Zeit. Aus diesen beiden kann man dann Punkt für Punkt die Kurve der Temperaturdifferenzen als Funktion der Temperatur konstruieren.

Die direkte Aufnahme einer Kurve, in welcher die Abszissen Temperaturen, die Ordinaten Temperaturdifferenz zwischen Probekörper und Vergleichskörper darstellen, war bisher deshalb ausgeschlossen, weil die zu benutzenden sehr empfindlichen Galvanometer an einem vertikalen Faden aufgehängt sind, also nur in horizontaler Ebene ausschlagen können, während einer der beiden Ausschläge vertikal sein müßte.

Saladin benutzt nun die Eigenschaft eines um  $45^\circ$  geneigten Spiegels, von einer horizontalen Geraden ein vertikales Bild zu geben. Wenn z. B. nach Fig. 21  $s$  die spiegelnde Fläche ist,  $\alpha = 45^\circ$ , so wird das Bild von  $ab$  in  $a'b'$  liegen müssen, also senkrecht stehen, wenn  $ab$

<sup>1</sup>) H. Le Chatelier. — Nouveau dispositif expérimental de la méthode de M. Saladin pour l'enregistrement des points critiques. Revue de métallurgie 1904. Februar S. 134. Paris, Dunod 49 quai des Grands-Augustins.

horizontal liegt. Statt eines Spiegels benutzt Saladin ein Prisma mit Totalreflexion. Fig. 22 zeigt das Schema der ganzen Einrichtung.  $s$  ist der Spiegel eines Galvanometers, welcher durch den zur Temperaturmessung dienenden Thermostrom abgelenkt wird. Im Fokus  $F$  der achromatischen Linse  $A$  befindet sich ein Schirm mit einer Durchbohrung von 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser, unmittelbar davor die Lichtquelle  $L$ , z. B. eine Nernstlampe. Das von der Öffnung in dem Schirm ausgehende divergierende Lichtbündel wird durch die Linse  $A$  in ein solches paralleler Strahlen verwandelt, welche auf den ersten Spiegel  $s$  fallen. Dieser reflektiert dieselben in das schrägste Prisma  $P$ . Durch das Ausschlagen des Spiegels  $s$  werden die Strahlen  $B$  in einer horizontalen Ebene abgelenkt, nach dem Durchgange durch  $P$  bewegen sie sich in einer vertikalen Ebene. Der Spiegel  $s'$  des zweiten empfindlichen Galvanometers, welches von dem Strom der Temperaturdifferenz der beiden Körper abgelenkt wird, muß hoch genug sein, um die in vertikaler Richtung sich verschiebenden Strahlen noch auffangen zu können. Durch die Ausschläge des letzteren Galvanometers werden die

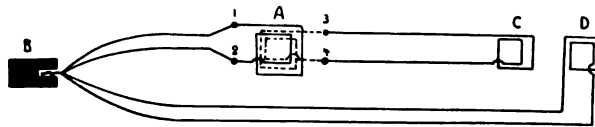


Fig. 23. Schema eines Registrierapparates für Abkühlungskurven nach Dejean.

Strahlen auch noch in horizontaler Richtung abgelenkt, und schließlich durch die Linse  $A'$  in deren Fokus wieder zu einem Punkt konzentriert.

Hier befindet sich eine photographische Platte, welche die Bewegung des Lichtpunktes festhält. Da diese Bewegung die Resultierende aus den beiden Galvanometerablenkungen darstellt, erhält man auf der Platte eine Kurve, welche die Temperaturdifferenz der beiden Körper als eine Funktion der Temperatur angibt.

Die oben beschriebene Anordnung hat den Nachteil, daß die Größe der Versuchskörper sehr beschränkt ist. Jedoch ist es äußerst schwer, ja in manchen Fällen unmöglich, Schmelzpunktsbestimmungen auszuführen, da die Anordnung des Vergleichskörpers alsdann Schwierigkeiten macht. Dejean<sup>1</sup> schlägt daher eine Anordnung vor, bei welcher einerseits der Vergleichskörper wegfällt, andererseits die Abmessungen des zu untersuchenden Materiales beliebig groß sein können. Das Prinzip des Dejeanschen Apparates ist das folgende: Anstatt wie bei der Osmondschen Methode die Zeiten zu messen, welche zum Abkühlen um bestimmte Temperaturintervalle erfordert sind, gibt der Apparat den reziproken Wert, nämlich die Veränderung der Temperatur in der

1) M. Dejean, Galvanomètre d'induction pour l'étude des points de solidification et points critiques. Revue de métallurgie Mémoires 1905. S. 701.

Zeiteinheit, d. h. die Geschwindigkeit, deren Diagramm wir bereits früher kennen gelernt haben (S. 13 und Fig. 11 auf S. 15). Der Apparat (Fig. 23) besteht aus einer Art Desprez-d'Arsonvalschem Galvanometer *A*, dessen bewegliche Spule zwei elektrisch voneinander isolierte Wickelungen trägt, welche mit vier Polklemmen 1, 2, 3, 4 in Verbindung stehen. Die Klemmen 1 und 2 der ersten (induzierenden) Wickelung werden mit einem Le Chatelierschen Thermoelemente verbunden, dessen warme Lötstelle in dem zu beobachtenden Probekörper *B* steckt. Während des Erhitzens und Abkühlens dreht sich die Spule in dem Magnetfelde um ihre Aufhängung; durch diese Bewegung wird in der zweiten Wickelung der Spule ein Strom induziert, dessen elektromotorische Kraft der Geschwindigkeit der Spulenbewegung, mithin auch der Erwärmungs- resp. Abkühlungsgeschwindigkeit des Probekörpers proportional ist. Dieser Strom wird zu dem empfindlichen Spiegelgalvanometer *C* eines Saladin-Le Chatelierschen Apparates geführt. Die Ablenkungen dieses Galvanometers gehen durch ein Minimum oder werden Null, wenn die Abkühlungs- oder Erhitzungsgeschwindigkeit abnimmt oder Null wird, d. h. ein Haltepunkt eintritt. Die Temperaturen, bei welchen dies geschieht, werden durch das zweite Galvanometer angezeigt, welches mit einem zweiten Thermoelemente in Verbindung steht. Hieraus geht hervor, daß man auf automatischem Wege zu der Kurve gelangt, welche auf S. 15 Fig. 11 beschrieben ist, und welche die Geschwindigkeit der Temperaturveränderung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur angibt.

---

### Die physikalischen Gemische.<sup>1</sup>

Zwischen den Elementen, deren Moleküle aus Atomen derselben Art aufgebaut sind, sowie den chemischen Verbindungen, deren Moleküle aus der Vereinigung von Atomen nach stöchiometrischen Verhältnissen entstehen, einerseits, und den mechanischen Gemengen, deren einzelne Bestandteile sich durch mechanische Mittel trennen lassen, andererseits, steht eine Klasse von Substanzen, welche wir mit dem Namen „physikalische Gemische“ belegen. Mit den Elementen und chemischen Verbindungen teilen sie die Eigenschaft, daß sie in jedem ihrer Punkte vollkommen gleichartig zusammengesetzt sind; sie unterscheiden sich von denselben durch den Umstand, daß diese Zusammensetzung durch keine stöchiometrischen Gesetze geregelt wird. Die physikalischen

---

1) Nach W. Nernst, Theoretische Chemie. IV. Aufl. S. 101. Stuttgart 1903.

Gemische können dem festen, flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustande angehören.

Im allgemeinen sind die Eigenschaften dieser Gemische nicht genau additiv, das heißt, eine bestimmte Eigenschaft des Gemisches ist nicht gleich dem Mittel aus denjenigen der Komponenten, doch ändern sich diese Eigenschaften mit der Zusammensetzung.

Wie aus der Konstitution der Gase zu erwarten steht, liegen die Verhältnisse am einfachsten bei Gasgemischen, wenn hierin keine chemischen Veränderungen stattfinden. Da sich bei diesen bekanntlich jedes Gas so verhält, als ob es allein zugegen wäre, lassen sich die Eigenschaften durch einfache Gesellschaftsrechnung leicht herleiten. Anders liegen die Verhältnisse bei den flüssigen Gemischen. Um uns von der Notwendigkeit dieser Unterschiede zu überzeugen, wollen wir kurz betrachten, wodurch die gleichmäßige Verteilung der einzelnen Komponenten ineinander bedingt wird.

Bei einem Gase sind, wie wir oben gesehen haben, die einzelnen Moleküle nicht an einen bestimmten Abstand gebunden, sondern sie suchen einen möglichst großen Raum einzunehmen. Infolgedessen wird, sobald in einem bestimmten Raume zwei oder mehrere Gase zusammenkommen, ein jedes bestrebt sein, einen möglichst großen, d. h. den ganzen ihm gebotenen Raum auszufüllen, unabhängig von dem andern schon vorhandenen Gase. Aus diesem Grunde mischen sich alle Gase in jedem beliebigen Verhältnisse, vorausgesetzt, daß keine chemischen Verbindungen eintreten.

Von den Flüssigkeiten hingegen ist vollkommene Mischbarkeit nicht von vornherein zu erwarten. Gießt man zwei beliebige Flüssigkeiten, je ein Liter, zusammen, so wird die spezifisch schwerere den unteren Teil des Gefäßes, die spezifisch leichtere den oberen Teil desselben einnehmen; die Summe beider Volumina wird nach wie vor zwei Liter betragen. In dieser Weise verhalten sich z. B. Öl und Wasser.

Nun lehrt die Physik, daß zwischen den einzelnen Molekülen desselben, sowie zwischen denjenigen verschiedener Körper Kräfte tätig sind, im ersten Falle die Kohäsion, im letzteren die Adhäsion. Schichten sich Öl und Wasser übereinander, dann ist klar, daß die Kohäsion, welche die einzelnen Moleküle Öl zusammenhält, sowie diejenige, welche die Wassermoleküle aneinanderkettet, größer sein muß als die Adhäsion zwischen Wasser- und Ölmolekülen.

Wählen wir dagegen Schwefelsäure und Wasser, so tritt folgendes ein. Das Wassermolekül unterliegt der Wirkung zweier Kräfte, der Kohäsion zwischen den nächsten Wassermolekülen und der Adhäsion zwischen den nächsten Schwefelsäuremolekülen. Nun überwiegt die Adhäsion Schwefelsäure-Wasser sowohl die Kohäsion Wasser-Wasser als die Kohäsion Schwefelsäure-Schwefelsäure. Infolgedessen wird das be-

treffende Wassermolekül der Adhäsion folgen, sich von den umgebenden Wassermolekülen losreißen und in die Schwefelsäure hineinwandern; dieses Spiel wird sich so lange wiederholen, bis die Adhäsionskräfte neutralisiert sind, d. h. die eine Substanz in bezug auf die andere gesättigt ist.

Genau denselben Gedankengang kann man für feste und flüssige, sowie für feste und feste Körper anstellen. Der Grad des gegenseitigen Durchdringens ist abhängig von dem Betrage, um welchen die Adhäsion die Kohäsion überwiegt, und dieser ist nichts anderes als ein Ausdruck für die Löslichkeit des einen Stoffes in dem andern.

Aus der hier dargelegten Anschauung geht auch unmittelbar hervor, daß man im allgemeinen nicht von gelöstem Körper und Lösungsmittel sprechen kann, sondern von der gegenseitigen Lösung zweier Stoffe. In solchen Fällen, wo die eine der Komponenten in großem Überschusse zugegen ist, wird dieselbe häufig als Lösungsmittel bezeichnet.

Im Gegensatz zu den Gasgemischen, bei welchen die Löslichkeit, wenn man die vollkommene gegenseitige Durchdringung so bezeichnen will, von Temperatur, Druck und Natur der Komponenten unabhängig ist, wird sie bei flüssigen und festen Gemischen von den genannten Faktoren stark beeinflusst. Die sich hieraus ergebenden Veränderungen im Aufbau der Gemische sollen im folgenden näher betrachtet werden.

Um den Stoff übersichtlicher zu gestalten, kann man die Gemische einteilen wie folgt:

- I. Wässrige Lösungen;
- II. Geschmolzene Salzgemische;
- III. Geschmolzene Legierungen.

Wir werden sehen, daß diese drei Klassen in allem eine so große Ähnlichkeit zeigen, daß diese Einteilung etwas willkürlich erscheint. Doch muß hiergegen bemerkt werden, daß diese Ähnlichkeit, ja Identität erst spät erkannt wurde; es ist stets von Interesse, den Werdegang eines Gesetzes zu verfolgen, da man dadurch von dessen Bedeutung besser durchdrungen wird. Aus diesem Grunde soll auch hier aus der Gemeinschaftlichkeit der Eigenschaften die Identität der Gruppen erst hergeleitet werden.

**Die wässrigen Lösungen.** Die Abkühlungskurve des reinen Wassers zeigt, wie wir früher gesehen haben, bei  $0^{\circ}\text{C}$  einen Haltepunkt, welcher der Bildung des Eises entspricht. In Fig. 24 ist dies die Kurve o. Stellt man sich eine 10prozentige Kochsalzlösung her, so kann man außer dem Haltepunkte  $e$  bei  $-4^{\circ}\text{C}$  einen weiteren,  $k$  bei  $-22^{\circ}\text{C}$  beobachten (Kurve 1). 15% Kochsalz erniedrigen die Lage des ersten Haltepunktes  $e$  noch weiter, während der zweite bei derselben Temperatur  $-22^{\circ}\text{C}$  auftritt (Kurve 2).

Bei 23% NaCl ist auch der erste Haltepunkt auf  $-22^{\circ}\text{C}$  gesunken, so daß diese Mischung nur noch einen solchen besitzt. Die Lösungen mit mehr als 23% Kochsalz weisen wieder zwei Haltepunkte auf, von denen der erste  $s$  mit steigendem Salzgehalte steigt, während der zweite,  $k$ , konstant auf  $-22^{\circ}\text{C}$  verbleibt.

Um sich über die Bedeutung dieser Haltepunkte klar zu werden, kann man beobachten, welche Veränderungen das Gemisch bei ihnen erleidet. Bei  $0^{\circ}\text{C}$  gefriert das Wasser zu Eis; ein Salzgemisch mit 10% NaCl, 90%  $\text{H}_2\text{O}$  läßt an den ersten Punkten  $e$  Kristalle auskristallisieren, welche sich bei der Analyse als reines Eis erweisen. Diese Tatsache läßt sich so formulieren, daß durch die Gegenwart von Salz der Gefrierpunkt des Wassers erniedrigt wird; diese Gefrierpunktserniedrigung wächst zunächst mit dem Salzgehalte. Entfernt man die gebildeten Eiskriställchen vorsichtig, so bleibt eine Lösung (Mutterlauge) zurück,

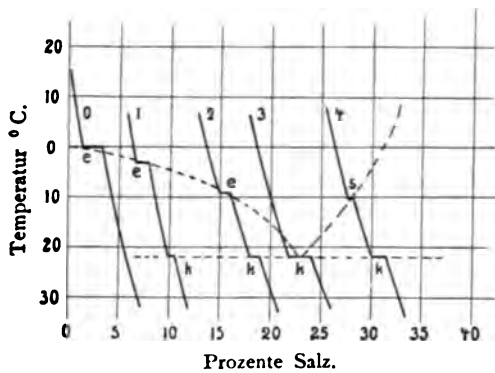


Fig. 24.

welche einen entsprechend höheren Prozentgehalt an Salz besitzt. Infolgedessen liegt der Gefrierpunkt dieser Lösung tiefer als derjenige der ersten Lösung, und erst bei weiterer Abkühlung scheiden sich weitere Kristalle aus, welche sich ebenfalls als reines, kochsalzfreies Eis erweisen. Entfernt man auch diese Eiskristalle, so konzentriert sich die Lösung mehr und mehr an Salz, die

Temperatur, bei welcher Kristallbildung auftritt, sinkt immer weiter, bis schließlich bei  $-22^{\circ}\text{C}$  die ganze Masse plötzlich erstarrt. Analysiert man dieselbe, dann stellt sich heraus, daß sie aus 23,5% Kochsalz und 76,5% Wasser besteht.

Wählt man als Ausgangslösung eine andere Konzentration, etwa 18% Salz, 82% Wasser, so verläuft der Prozeß ganz analog; nur treten die ersten Eiskristalle erst später, etwa bei  $-10^{\circ}\text{C}$ , auf. Das bis zuletzt flüssig bleibende Gemisch, welches bei  $-22^{\circ}\text{C}$  plötzlich erstarrt, besitzt auch hier dieselbe Zusammensetzung, 23,5% Salz, 76,5% Wasser.

Wenn die Ausgangslösung bereits diese Zusammensetzung hat, so besitzt dieselbe nur den einen Erstarrungspunkt bei  $-22^{\circ}\text{C}$ . Bei Lösungen, welche mehr als 23,5% Kochsalz enthalten, tritt wieder oberhalb dieser Temperatur ein Haltepunkt auf. Eine Mischung z. B. mit 25% Kochsalz, 75% Wasser beginnt bei ihrem ersten Haltepunkte  $s$  Kristalle auszuscheiden, welche, wie die Analyse ergibt, aus reinem Kochsalz bestehen. Die flüssig bleibende Mutterlauge wird infolgedessen

salzärmer, bis wiederum der Gehalt 23,5 % Salz, 76,5 % Wasser erreicht ist, welches Gemisch bei der Temperatur  $-22^{\circ}\text{C}$  erstarrt.

Diese Mischung, welche stets dieselbe Zusammensetzung hat, einen konstanten Erstarrungspunkt besitzt, von der ganzen Reihe der Kochsalzwassermischungen am längsten flüssig bleibt, nennt man „eutektische Mischung“ oder „Eutektikum“.

Die Eigenschaften des Eutektikums, konstante Zusammensetzung und einen konstanten Schmelzpunkt zu besitzen, hatten früher dazu geführt, dasselbe als chemische Verbindung anzusehen. Bei genaueren Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, daß die Verhältnisse der Komponenten zueinander nicht stöchiometrisch waren, also die Hauptbedingung für eine chemische Verbindung nicht erfüllt war. Auch bestätigt das Mikroskop, daß das Eutektikum aus zahllosen Lamellen von Wasser und Eis besteht, welche mechanisch nebeneinander gelagert sind.

Um die Erstarrungs- und Abkühlungsverhältnisse der ganzen Reihe von Kochsalzlösungen in übersichtlicher Weise darzustellen, bedient man sich ebenfalls der graphischen Darstellung. In Fig. 24 sind die Abkühlungskurven von Lösungen verschiedener Salzgehalte nebeneinander aufgetragen. Sämtliche Punkte  $e$  bezeichnen die Temperatur der Eisabscheidung, die Punkte  $k$  die Erstarrung des eutektischen Gemisches, während die Punkte  $s$  der Ausscheidung des Salzes aus der Lösung entsprechen. Verbindet man nun alle Punkte  $e$ ,  $k$ ,  $s$  durch kontinuierliche Linien (in Fig. 24 punktiert angedeutet), so erhält man das in Fig. 25 gezeichnete Schaubild. Nach dem Vorgange von Heyn<sup>1</sup> wird es mit dem Namen Erstarrungsbild bezeichnet; es ist dies also nichts anderes als der Ort sämtlicher Haltepunkte einer Reihe von Lösungen mit steigendem Salzgehalte. In dem Erstarrungsbild Fig. 25 entspricht also  $AB$  der Abscheidung von reinem Eis,  $BC$  der Abscheidung von Salz,  $DD$  der Abscheidung des Eutektikums Wasser-Salz. Aus dem Erstarrungsbild läßt sich auch der Zustand einer beliebigen Salzmischung herauslesen, sobald Konzentration und Temperatur gegeben sind. Eine Lösung, bestehend aus 10 % Kochsalz und 90 % Wasser, beginnt, wie das Erstarrungsbild Fig. 25 zeigt, bei der Temperatur  $a$  Eiskristalle auszuscheiden. Ist die herrschende Temperatur auf etwa  $-10^{\circ}\text{C}$  gesunken, so hat sich bereits soviel Wasser als Eis ausgeschieden, daß die verbleibende Mutterlauge  $de$  % Kochsalz enthält.

Um sich über die Mengenverhältnisse klar zu werden, kann man von folgender Überlegung ausgehen. Angenommen, es würden die augenblicklich vorhandenen Eiskriställchen aus der Masse entfernt und nur die Lösung zurückgelassen. Sinkt die Temperatur nur um einen unendlich

<sup>1</sup>) Heyn, Die Metallographie im Dienste der Hüttenkunde. Freiberg, Craz u. Gerlach.



kleinen Betrag, so würde sich auch eine kleine Menge frisches Eis ausscheiden. Folglich ist die Lösung bei  $-10^{\circ}\text{C}$  eine gesättigte; wir finden ihre Zusammensetzung, indem wir durch die Ordinate  $-10^{\circ}$  eine Horizontale legen, welche  $AB$  in  $e$  schneidet; die Abszisse  $de$  des Punktes gibt uns also den Gehalt der Mutterlauge an Kochsalz an; denn in der ganzen Reihe der Kochsalzlösungen ist dies die einzige, welche bei  $-10^{\circ}$  beginnt, Eis auszuscheiden. Nunmehr läßt sich auch berechnen, wieviel

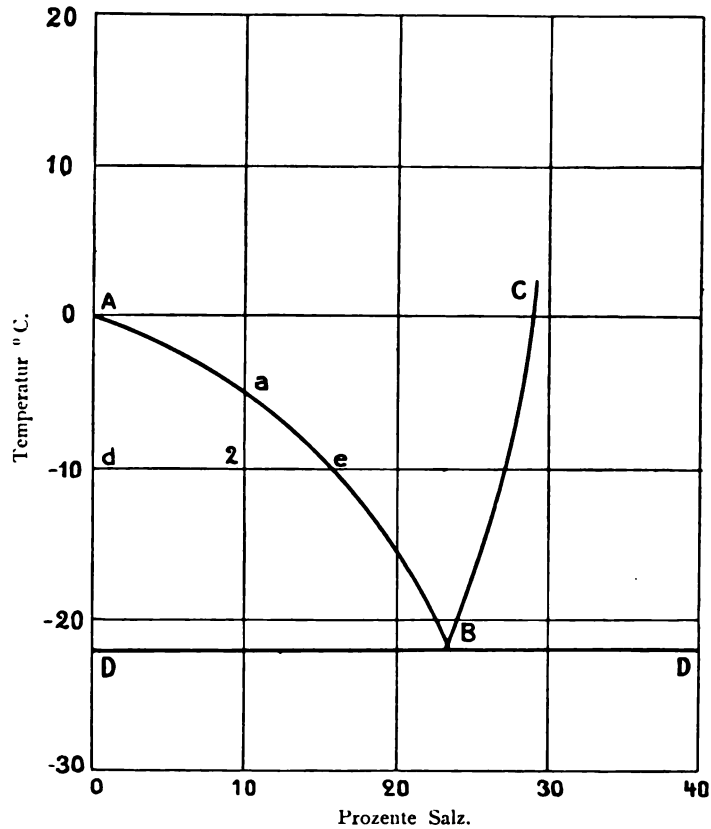


Fig. 25. Erstarrungsbild der Eiskochsalzlösungen.

Eis bereits ausgeschieden ist.  $M$  sei das ursprüngliche Gesamtgewicht der Lösung, ihr Gehalt war  $d z = 10\%$ . Dann ist die Menge Kochsalz in der Lösung gleich

$$\frac{M \cdot d z}{100} \text{ Gramm} \dots \dots \dots (1)$$

$x$  sei die gesuchte Menge ausgeschiedener Eiskristalle. Die Menge der zurückbleibenden Mutterlauge ist demnach  $M - x$ . Dieselbe enthält, wie wir oben sahen,  $d e\%$  Kochsalz. Die ganze in ihr enthaltene Menge Kochsalz ist demnach

$$\frac{(M - x) d e}{100} \text{ Gramm} \dots \dots \dots (2)$$

Da die Eiskristalle frei von Kochsalz sind, müssen Brüche (1) und (2) gleich sein, d. h.

$$\frac{M \cdot \bar{d}z}{100} = \frac{(M-x) \bar{d}e}{100}$$

$$M \bar{d}z = M \bar{d}e - x \bar{d}e$$

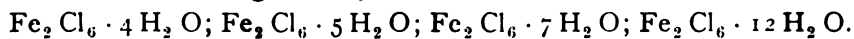
$$x \bar{d}e = M (\bar{d}e - \bar{d}z) = M \cdot \bar{z}e$$

$$\frac{x}{M} = \frac{\bar{z}e}{\bar{d}e}$$

d. h. die Menge des bei einer bestimmten Temperatur ausgeschiedenen Eises steht zu der Gesamtmenge der Mischung in dem Verhältnisse der Längen  $ze:de$ , in welche die durch den Prozentgehalt gezogene Vertikale die durch die Temperaturordinate gezogene Horizontale teilt.

Nicht immer sind die Erstarrungsvorgänge so einfach, wie sie hier bei dem Beispiel Kochsalz-Wasser geschildert wurden. Bisher wurde angenommen, daß längs der Linie  $BC$  reines Kochsalz abgeschieden würde, und daß das Eutektikum aus nebeneinandergelagerten Lamellen von Eis und Chlornatrium bestünde. Dies ist nicht immer der Fall. Weit häufiger scheiden sich statt der reinen Salze chemische Verbindungen mit dem Wasser, Hydrate, ab, und jedem bestimmten Hydrate entspricht ein bestimmter Ast der Linie  $BC$ .

Als ein Beispiel dieser Art von Erstarrungsvorgängen sollen die Lösungen des Eisenchlorids besprochen werden, welche zuerst von Roozeboom<sup>1</sup> systematisch untersucht worden sind. Das Eisenchlorid bildet mit Wasser folgende Hydrate:



Denkt man sich nun ein jedes dieser Salze im flüssigen Zustande, so wird bei der Abkühlung ein Punkt auftreten, bei welchem es in seiner ganzen Masse erstarrt: der Schmelz- oder Erstarrungspunkt des Salzes. Der Schmelzpunkt des Hydrates  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}$  liegt bei  $73,5^\circ \text{C}$ . Fügt man dem geschmolzenen Hydrate wasserfreies Eisenchlorid zu, so wird sein Schmelzpunkt erniedrigt, bis bei  $66^\circ \text{C}$  das Eutektikum Eisenchlorid, Hydrat<sub>4</sub> erscheint. (Der Kürze halber wird das Hydrat mit dem Index bezeichnet, welcher die Anzahl von Wassermolekülen auf ein Eisenchloridmolekül angibt. Hydrat<sub>4</sub> bezeichnet also  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 4 \text{H}_2 \text{O}$ .) Das Erstarrungsbild (Fig. 2b) wird demjenigen von Salz-Wasser identisch sein. Es findet also statt:

Länge  $JK$  Abscheidung von reinem Hydrat<sub>4</sub>,

Länge  $KL$  Abscheidung von reinem Eisenchlorid,

Länge  $KK$  Erstarrung des eutektischen Gemisches Hydrat<sub>4</sub>-Eisenchlorid.

1) Bakhuis Roozeboom. Über die Hydrate des Eisenchlorids. Zeitschrift für physikalische Chemie 10, S. 477 (1892).

Fig. 27 stellt das Erstarrungsbild zwischen Hydrat<sub>4</sub> und Hydrat<sub>5</sub> dar und ist ohne weiteres verständlich.

Um nun das Gesamtbild für das System Wasser-Eisenchlorid zu veranschaulichen, setzt man die sämtlichen partiellen Diagramme zu einem einzigen zusammen. Fig. 28 zeigt diese Zusammenstellung, in welcher jedes schraffierte Feld einem partiellen Diagramme entspricht. Bezüglich der Koordinaten mag noch bemerkt werden, daß die Ordinaten wie gewöhnlich die Temperaturen darstellen, die Abszissen geben statt der Prozentgehalte an  $Fe_2Cl_6$  die Anzahl von Molekülen  $Fe_2Cl_6$  auf 100 Moleküle Wasser an, eine Darstellung, welche in vielen Fällen ein übersichtlicheres Bild liefert als die erstere.

Der Vorteil einer solchen Darstellung kommt sofort zur Geltung, wenn man die Vorgänge verfolgen will, wenn eine der Komponenten nach und nach entfernt wird, z. B. das Wasser verdunstet. Der Ein-

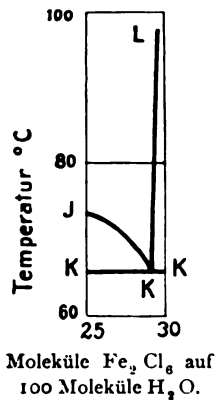


Fig. 26.

fachheit halber soll angenommen werden, die Temperatur bleibe konstant auf etwa 30° C. Die veränderliche Zusammensetzung wird dann durch eine durch die Ordinate 30 gelegte Horizontale angegeben. Zunächst ist das ganze System flüssig, bis so viel Wasser verdunstet ist, daß auf 1 Molekül Eisenchlorid 12 Moleküle Wasser kommen; dies ist die Zusammensetzung von Hydrat<sub>12</sub>, und da der Schmelzpunkt des

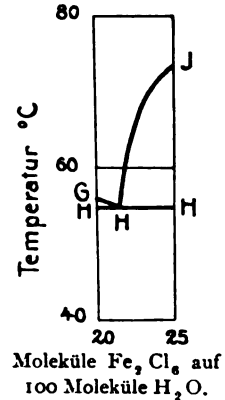


Fig. 27.

letzteren höher, d. h. bei 37° C liegt, muß nunmehr die ganze Masse fest werden zu einem Konglomerat von Hydrat<sub>12</sub>-Kristallen; bei weiterer Verdunstung von Wasser gelangt man in das Gebiet, wo flüssiges Gemisch von Wasser und Hydrat<sub>7</sub> existiert; im Punkt *d* beginnt es zu Hydrat<sub>7</sub> zu erstarren, um bei wachsender Temperatur flüssiges Gemisch Hydrat<sub>3</sub>-Wasser, dann festes Hydrat<sub>3</sub> zu werden.

Aus dem Gesamterstarrungsbild läßt sich ersehen, daß jeder bestimmten Verbindung ein Maximum der Kurve entspricht. Roozeboom hat allerdings den umgekehrten Weg eingeschlagen: Zunächst stellte er das Erstarrungsbild des Systemes Wasser-Eisenchlorid fest und schloß aus dem Auftreten von Maxima in den einzelnen Kurvenästen auf die Existenz der verschiedenen Verbindungen. Diese Untersuchungen besitzen einen hohen systematischen Wert. Auch bei den Metallgemischen bedient man sich einer ähnlichen Methode, um festzustellen, ob zwischen einzelnen Komponenten einer Legierung bestimmte chemische Verbindungen existieren.

**Die geschmolzenen Salze.** Läßt man eine geschmolzene Mischung zweier Salze erstarren, so kann die augenblicklich bestehende, vollkommene Mischbarkeit beider Komponenten auch nach der Erstarrung bestehen bleiben oder ganz oder teilweise aufgehoben werden.

Nimmt man an, in der flüssigen Masse würden in einem gegebenen Augenblicke sämtliche Moleküle in der Lage festgehalten, welche sie augenblicklich besitzen, so würde ein fester Körper entstehen, welcher sich dadurch auszeichnet (S. 2), daß seine Moleküle eine bestimmte feste Lage und Entfernung voneinander haben. Der Aufbau dieses festen Körpers wäre alsdann derselbe wie derjenige der flüssigen Masse, aus welcher er entstanden ist; die einzelnen Komponenten würden durch mechanische Mittel nicht zu trennen sein: sie wären gelöst. Der feste Komplex besäße die Konstitution einer festen Lösung.

Beim Zusammenschmelzen von Kalk, Kieselsäure und Alkali entsteht ein Glas. Je nach den Verhältnissen, in welchen die genannten Bestandteile zusammentreten, verändern sich die Eigenschaften dieses Glases, und zwar kontinuierlich wie die Zusammensetzung. Die Möglichkeit, die Zusammensetzung

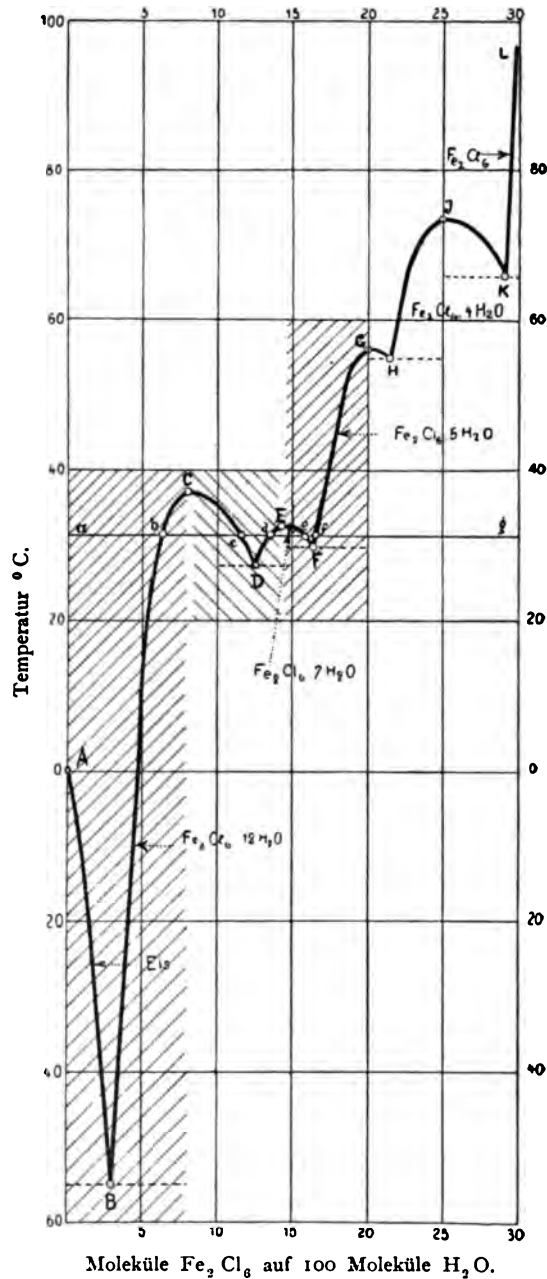


Fig. 28.

Löslichkeitskurve des Eisenchlorids in Wasser nach Bakhuis Roozeboom.

zu ändern, ohne daß eine plötzliche Änderung der Eigenschaften nebenher geht, ist eine Haupteigenschaft der festen Lösungen.

Besitzt eine feste Lösung die Eigenschaft, Kristalle zu bilden, so werden letztere wohl auch als Mischkristalle der beiden Komponenten bezeichnet. Hauptsächlich isomorphe Stoffe bilden solche Mischkristalle, doch ist der Isomorphismus keine Bedingung für die Bildung fester Lösungen.

Im Gegensatz zu den Salzgemischen, welche nach der Erstarrung eine homogene Masse bilden, deren Komponenten also feste Lösungen miteinander eingehen, stehen diejenigen, deren Komponenten nach der Erstarrung keine Löslichkeit mehr füreinander besitzen. Bei den wässrigen Lösungen entspricht dieser Fall dem Systeme Kochsalz-Wasser, welches nach der vollständigen Erstarrung aus räumlich getrennten Partikeln von Salz und Eis besteht. Solche Salzschnmelzen zerfallen bei der Erstarrung ebenfalls quantitativ in ihre Komponenten.

Zwischen diesen beiden extremen Fällen, der vollkommenen Löslichkeit und der vollkommenen Unlöslichkeit der Komponenten nach dem Erstarren, sind eine Reihe von Zwischenstufen möglich. In diesen Fällen nimmt die Löslichkeit im Augenblick der Erstarrung plötzlich erheblich ab, ohne jedoch Null zu werden. In vielen Fällen vermindert sich auch im Verlaufe der Abkühlung die Löslichkeit noch etwas weiter, was zur Ausscheidung einer entsprechenden Menge der einen reinen Komponente innerhalb der erstarrten Masse Veranlassung gibt.

Weiter ist es möglich, daß zwischen den Komponenten bestimmte chemische Verbindungen, die sogenannten Doppelsalze auftreten, entsprechend den Hydraten bei dem System Eisenchlorid-Wasser (S. 31); ähnlich wie bei diesem können dann diese Doppelsalze als neue Komponenten betrachtet werden, welche zu denselben Erscheinungen Veranlassung geben können, wie sie für die einzelnen Salze bereits besprochen worden sind.

Je nach dem Erstarrungstypus unterscheidet man bei erstarrten Salzgemischen:

I. Systeme, welche keine Doppelsalze bilden.

a. Die beiden Komponenten bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen derselben Art.

b. Die beiden Komponenten bilden eine unterbrochene Reihe von Mischkristallen derselben Art.

c. Die beiden Komponenten bilden eine unterbrochene Reihe Mischkristalle verschiedener Art.

II. Systeme, welche Doppelsalze bilden.

## I. Systeme, welche keine Doppelsalze bilden.

- a) Die beiden Komponenten bilden eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen derselben Art.

Man denke sich zwei Stoffe  $A$  und  $B$ , welche sowohl im geschmolzenen, als auch im festen Zustande vollkommen löslich ineinander sind. Nach den Ausführungen von B. Roozeboom<sup>1</sup> ist der Erstarrungsvorgang einer solchen Lösung nicht so einfach, wie man es bisher für solche Körper gedacht hat. Im allgemeinen findet die Erstarrung nicht bei einer bestimmten Temperatur statt, sondern während eines Temperaturintervalls. Dies hängt mit der Tatsache zusammen, daß die sich zuerst bildenden Kristalle nicht dieselbe Zusammensetzung haben wie die flüssige Lösung, aus welcher sie sich ausscheiden. In den weitaus meisten Fällen hat die Schmelze im Vergleich zu den Mischkristallen einen größeren Gehalt an demjenigen Bestandteil, durch dessen Zusatz die Erstarrungstemperatur erniedrigt wird.

Um dies zur Anschauung zu bringen, bedient sich Roozeboom der graphischen Darstellung wie folgt (Fig. 29):  $AC$  und  $BD$  seien die Schmelztemperaturen der beiden Komponenten  $A$  und  $B$ . In dem Koordinatensystem bedeuten die Abszissen den Prozentgehalt an dem Bestandteile  $B$ , die Ordinaten Temperaturen. Es gibt nun für jede Schmelze eine Temperatur, bei welcher Mischkristalle sich auszuschneiden beginnen. Den Ort dieser Punkte bezeichnet man mit  $C_L$  (liquidus); in Fig. 29 ist dies die Linie  $C_p n D$ . Ferner existiert ein zweiter Punkt, bei welchem die Erstarrung beendigt ist; diese Punkte, zu einer Linie vereinigt, geben nun  $C_s$  (solidus), in Fig. 29  $C_g o D$ . Eine beliebige Lösung  $m$  wird nun wie folgt erstarren: Bei der Temperatur  $n$  beginnen Mischkristalle auszuschneiden, deren Gehalt an  $A$  nach dem oben ausgesprochenen Satze geringer ist, als derjenige der Schmelze. Nach Roozeboom findet man diesen Gehalt, indem man durch  $n$  eine Horizontale legt, welche  $C_s$  im Punkte  $o$  schneidet. Die Abszisse dieses Punktes ergibt den Gehalt der Mischkristalle an  $B$ .

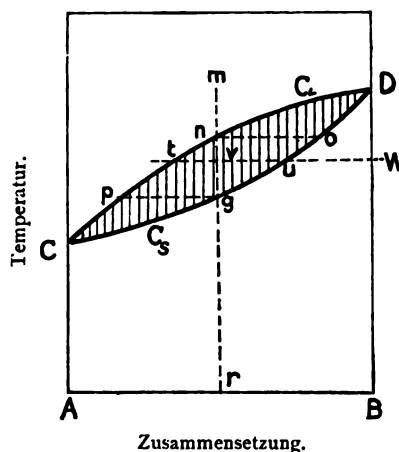


Fig. 29. Erstarrungsbild eines Systems, dessen Komponenten eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen derselben Art bilden.

<sup>1</sup>) B. Roozeboom, Erstarrungspunkte der Mischkristalle zweier Stoffe. Zeitschrift f. physikalische Chemie 1899. Bd. 30 S. 385.

Durch die Abscheidung der  $B$ -reichen Kristalle aus der Lösung ist diese reicher an  $A$  geworden, wodurch ihr Erstarrungspunkt sinkt. In einem gegebenen Moment sei dieser z. B.  $t$ ; die sich in diesem Augenblicke ausscheidenden Mischkristalle haben die Zusammensetzung  $u$ . In demselben Maße, wie sich Mischkristalle abscheiden, nimmt die Menge der Mutterlauge ab, bis sie schließlich bei der Temperatur  $q$  Null geworden ist. Die letzten ausgeschiedenen Kristalle von der Zusammensetzung  $q$  waren aus einer Mutterlauge von der Zusammensetzung  $p$  auskristallisiert.

Die ursprünglich abgeschiedenen Kristalle, welche ärmer an  $A$  waren, gleichen ihre Zusammensetzung nach und nach aus, indem sie aus der Mutterlauge eine entsprechende Menge von  $A$  aufsaugen, so daß schließlich die ganze Masse aus homogenen Mischkristallen von der Zusammensetzung  $m$  besteht. Hierzu ist allerdings erfordert, daß die Abkühlung so langsam vor sich geht, daß diese Anreicherung der bereits festen Masse durch Diffusion des Bestandteiles  $A$  möglich ist. Geschieht dieses nicht, so ist das erfolgende Aggregat von Mischkristallen heterogen, und die Erstarrungstemperatur der letzten Mischkristalle liegt tiefer, als nach der Konzentration erwartet werden müßte.

Die Darstellung gestattet ebenfalls, in jedem Augenblicke die Menge der Mischkristalle festzustellen, welche bereits zur Abscheidung gekommen sind. Die Gesamtmenge der Schmelze sei 100; die Zusammensetzung im geschmolzenen Zustande  $m$ ; die augenblickliche Temperatur  $t$ . Nach den obigen Darlegungen ist die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Mischkristalle  $u$ , die der restierenden Schmelze gleich  $t$ . Es sei nun:

$$\text{Menge der Kristalle} = x.$$

$$\text{Menge der Schmelze} = 100 - x.$$

$$A\text{-Gehalt der Kristalle} = x \cdot \overline{uw}.$$

$$A\text{-Gehalt der Schmelze} = (100 - x) \overline{t\bar{w}}.$$

$$\text{Gesamt-}A\text{-Gehalt der Masse: } \overline{vw}.$$

$$\text{Dann ist } x \cdot \overline{uw} + (100 - x) \overline{t\bar{w}} = \overline{vw}.$$

$$\text{Hieraus } \frac{x}{100 - x} = \frac{t\bar{v}}{v\bar{u}} = \frac{\text{Menge der Mischkristalle}}{\text{Menge der restierenden Schmelze}}.$$

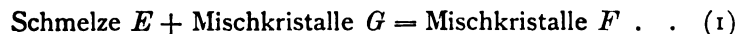
Roozeboom hat diese Erstarrungsart als Erstarrungstypus I bezeichnet. In der Gruppe der homogenen Mischkristalle unterscheidet Roozeboom noch zwei weitere Typen, bei welchen zwischen den Erstarrungspunkten der Komponenten die Kurven  $C_s$  und  $C_L$  ein Maximum oder ein Minimum aufweisen. Doch können wir diese beiden Fälle hier außer Betracht lassen, da bisher für dieselben noch keine Beispiele mit Sicherheit nachgewiesen sind.

b) Die Schmelzen erstarren zu einer unterbrochenen Reihe Mischkristalle derselben Art.

Es kann der Fall eintreten, daß die eine Komponente  $A$  nur eine beschränkte Löslichkeit für  $B$  besitzt und umgekehrt. Fig. 30 zeigt das Erstarrungsbild für diesen Fall, der von Roozeboom als Erstarrungstypus IV bezeichnet wird. Bei der Temperatur  $t$  des Umwandlungspunktes, dessen Bedeutung weiter unten besprochen werden soll, möge die Löslichkeit von  $B$  in  $A$  gleich der Abszisse des Punktes  $F'$  sein, diejenige von  $A$  in  $B$  gleich  $G$ . Bei der Temperatur  $0^\circ$  seien diese Löslichkeitsfähigkeiten noch geringer und gleich  $AH$  und  $KB$ .

Die Schmelzen zwischen  $eD$  werden wie folgt erstarren: Sobald sie während der Abkühlung auf die Linie  $ED$  treffen, scheiden sich Mischkristalle aus, deren Zusammensetzung, wie unter a) beschrieben, durch die Abszisse des Schnittpunktes von  $GD$  mit der Horizontalen die durch den Punkt auf  $ED$  gelegt ist, sich ergibt. Bei der weiteren Abkühlung verändert sich nichts mehr, da ja bei der Temperatur  $0$  die Löslichkeit von  $B$  für  $A$  gleich  $KB$  ist.

Eine Schmelze von der Zusammensetzung  $e$  scheidet bei der Abkühlung zunächst Mischkristalle  $d$  aus; Schmelze und Kristalle verändern ihre Zusammensetzung von  $e$  nach  $E$  resp. von  $d$  nach  $G$ . Damit nun bei weiterer Abkühlung die Zusammensetzung der Schmelze  $E$  längs  $EC$ , die der auszuscheidenden Mischkristalle längs  $FC$  weiter wandern kann, muß zuerst der ganze Komplex der vorhandenen Mischkristalle  $G$  in Mischkristalle  $F$  umgewandelt werden; dies geschieht bei konstanter Temperatur  $t$  durch die Reaktion:



Bleibt nach dieser Reaktion noch Mutterlauge  $E$  übrig, so erstarrt sie nach  $EC$  unter Abscheidung von Mischkristallen  $F'C$ ; dies ist der Fall für alle Schmelzen von  $E$  nach  $e$ . Sind mehr Mischkristalle  $G$  vorhanden als Mutterlauge, um die Reaktion 1 zu vollführen, so wird die letztere ganz aufgesaugt, und es besteht später die Masse aus Mischkristallen  $G$  und  $F$ . Dies ist der Fall für die Schmelzen zwischen  $e$  und  $a$ . Oben war angenommen worden, die Lücke  $FG$  in der Lös-

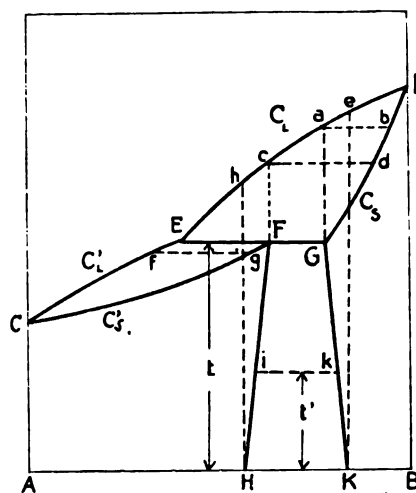


Fig. 30. Erstarrungsbild eines Systems, dessen Komponenten eine unterbrochene Reihe Mischkristalle derselben Art bilden.



lichkeit nehme mit sinkender Temperatur zu und sei  $HK$  bei der Temperatur  $o$ . Dies hat zur Folge, daß alle diejenigen Komplexe, welche bei der Temperatur  $t$  Mischkristalle enthalten mit mehr als  $AH\%$   $B$  oder  $KB\%$   $A$ , während der Abkühlung auf die Linien  $FH$  und  $GK$  stoßen, sich weiter entmischen.

Zum leichteren Verständnis dieser etwas verwickelten Vorgänge seien in Fig. 31 eine Anzahl von Abkühlungskurven (siehe S. 12) schematisch dargestellt. Die stark ausgezogenen Linien stellen diejenigen Teile der Kurve dar, während welcher irgend eine Umwandlung stattfindet, während die dünn ausgezogenen der normalen Abkühlung entsprechen sollen.

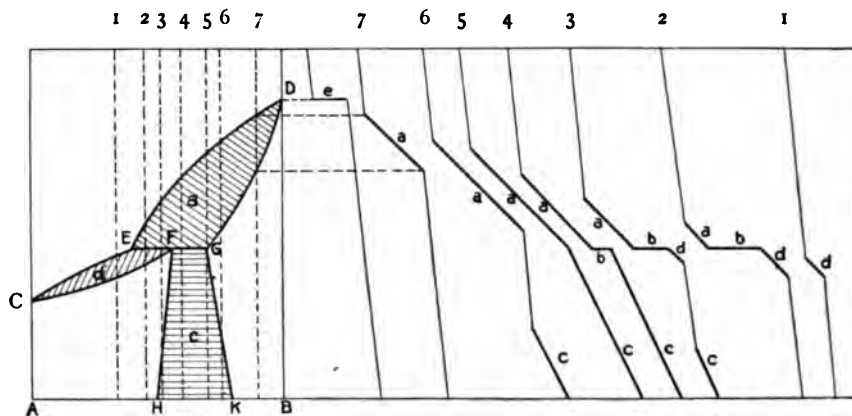


Fig. 31.

In Fig. 31 bedeutet demnach:

- a* das Temperaturintervall, während welchem sich Mischkristalle nach  $DG$  ausscheiden;
- b* den Punkt, an welchem die Umwandlung Mischkristalle  $G$  + Schmelze  $E$  = Mischkristalle  $F$  vor sich geht;
- c* das Intervall, während welchem Grenzkristalle  $GK$  resp.  $FH$  ausgeschieden werden;
- d* das Intervall, in welchem sich Mischkristalle  $CF$  ausscheiden;
- e* die Erstarrung des reinen Körpers  $B$ .

Wird die Lücke in der Löslichkeit sehr groß, so kann der Typus V entstehen, welchen Fig. 32 darstellt.

Der Verlauf der Erstarrung unterscheidet sich nicht wesentlich von Typus IV. Während die Schmelzen die Zusammensetzungen  $DE$  oder  $CE$  durchlaufen, verändern sich die gleichzeitig ausgeschiedenen Mischkristalle nach  $DG$  resp.  $CF$ . Die zwischen  $F$  und  $G$  liegenden Schmelzen erstarren bei der Temperatur  $t$  gleichzeitig zu einem innigen Gemische von Kristallen  $G$  und Kristallen  $F$ .  $E$  ist aber ein eutektischer Punkt.

Auch in diesem Falle gilt das für Typus IV Gesagte. Die Lücke  $FG$  kann sich mit sinkender Temperatur erweitern, so daß im Laufe der Abkühlung eine weitere Entmischung stattfindet. Beispiele für diesen Typus finden wir in den Systemen Eisen-Kohlenstoff, Kaliumnitrat-Thalliumnitrat.

c) Die Schmelzen erstarren zu zweierlei Kristallarten.

Dieser Fall läßt sich auf den vorigen zurückführen. Denn denkt man sich, daß in Fig. 32 die nach  $DG$  ausgeschiedenen Mischkristalle regulär, die nach  $CF$  ausgeschiedenen hexagonal sind, so verläuft die Erstarrung genau wie bei diesem Typus.  $t$  ist alsdann die eutektische Temperatur, bei welcher ein inniges Gemisch hexagonaler und regulärer Kristalle gleichzeitig auskristallisiert. In diese Kategorie fallen auch alle diejenigen Systeme, deren Kompo-

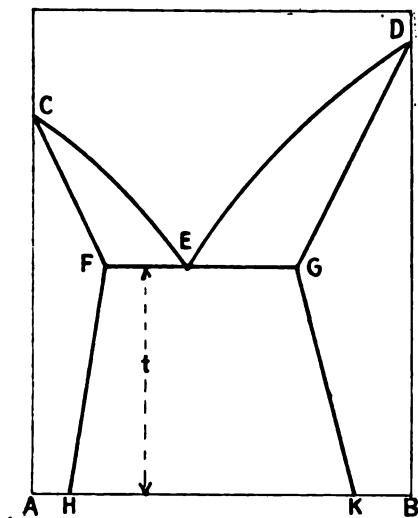


Fig. 32.

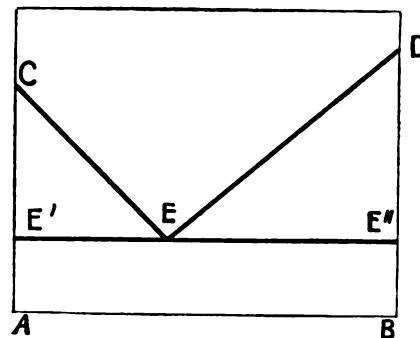


Fig. 33.

ponenten vollkommen unlöslich ineinander sind, und für welche das System  $\frac{\text{KCl}}{\text{NaCl}}$  ein Beispiel bietet.

Rückt in Fig. 32 der Punkt  $F'$  auf die Ordinate  $A$ ,  $G$  auf die Ordinate  $B$ , so entsteht der in Fig. 33 wiedergegebene Typus, welcher als Erstarrungstypus Va bezeichnet werden soll.

Wie ersichtlich, ist derselbe absolut identisch mit dem Erstarrungstypus Salz-Wasser. Die Vorgänge, welche das Diagramm veranschaulicht, sind denjenigen bei der Erstarrung des Salz-Wasser-Systems ebenfalls gleich, es bedeuten in Fig. 33:

$CE$  Abscheidung der reinen Komponente  $A$

$ED$  Abscheidung der reinen Komponente  $B$

$E'E''$  Erstarrung des eutektischen Gemisches  $AB$ .

## II. Systeme, welche Doppelsalze bilden.

Die unter diese Kategorie fallenden Systeme würden ein Analogon zu dem früher beschriebenen Systeme Eisenchlorid-Wasser bilden. Die ausgeschiedenen Doppelsalze können wieder eine oder mehrere Kristallarten unter sich und mit den Komponenten bilden, sich beschränkt oder unbeschränkt mischen, so daß von den vorgenannten Typen mehrere zusammentreten oder sich wiederholen können. Auf diese Weise kann die Deutung der Erstarrungskurven unter Umständen sehr schwierig werden, namentlich wenn man ihre Resultate nicht auf chemischem, optischen oder anderen Wegen prüfen kann.

Bisher wurde angenommen, daß weder Komponenten noch Mischkristalle nach der Erstarrung weitere Umwandlungen erleiden. Diese sind jedoch sehr häufig, wie dies bereits in einem früheren Kapitel besprochen wurde. Aus der großen Ähnlichkeit, welche zwischen den allotropen Umwandlungen und den Erstarrungsvorgängen besteht, läßt sich schließen, daß dieselben Erscheinungen sich wiederholen können, welche im vorhergehenden für die Erstarrung beschrieben worden sind. In der Tat hat auch für diese Umwandlungen Roozeboom alle möglichen Fälle theoretisch entwickelt und an verschiedenen Systemen nachgewiesen.<sup>1</sup> Es würde zu weit führen, an dieser Stelle die sehr interessanten Ausführungen Roozebooms ausführlich zu besprechen; es soll nur ein charakteristisches Beispiel, das System Kaliumnitrat-Thalliumnitrat<sup>2</sup> herausgegriffen werden.

Sowohl das reine Kaliumnitrat als auch das Thalliumnitrat besitzen in chemisch reinen Zustände Umwandlungspunkte, das Kaliumnitrat bei  $126^{\circ}\text{C}$ , das Thalliumnitrat bei  $142^{\circ}\text{C}$ . Oberhalb  $126^{\circ}\text{C}$  befindet sich das Kaliumnitrat im  $\alpha$ -Zustande und kristallisiert rhomboedrisch; unterhalb dieser Temperatur besteht es im  $\beta$ -Zustande und kristallisiert rhombisch. Für Thalliumnitrat entspricht der  $\alpha$ -Zustand ebenfalls den rhomboedrischen, der  $\beta$ -Zustand den rhombischen Kristallen.

Fig. 34 zeigt das Erstarrungsbild der ganzen Mischungsreihe. Dasselbe entspricht dem Erstarrungstypus IV, d. h. die Reihe der Mischkristalle, welche bei der Erstarrung ausscheiden, ist nicht kontinuierlich, sondern hat zwischen *D* und *E*, 20 und 50%  $\text{KNO}_3$  eine Lücke; die zwischen diesen Grenzen liegenden Schmelzen erstarren also zu einem Konglomerat von Mischkristallen mit 20 und solchen mit 50% Kalium-

1) B. Roozeboom, Umwandlungspunkte bei Mischkristallen. Ztschr. f. physik. Chem. 1899 Bd. 30 S. 414.

2) C. van Eyk, Über die Bildung und Umwandlung der Mischkristalle von Kaliumnitrat und Thalliumnitrat. Ztschr. f. physik. Chem. 1899 Bd. 30 S. 430.

nitrat. Im Augenblicke der Bildung kristallisieren die Mischkristalle rhomboedrisch; auch sie wandeln sich bei bestimmten Temperaturen in rhombische Kristalle um. Die Temperatur der Mischkristalle zwischen  $F$  und  $H$  sinkt kontinuierlich von dem Umwandlungspunkte des reinen Thalliumnitrats  $F$  bis zu demjenigen der Grenzkristalle  $H$ . Ähnlich wie die Erstarrung breitet sich auch diese Umkristallisation auf ein bestimmtes Intervall aus, was durch die Linie  $FH_2$  (entsprechend  $AD$  bei der Erstarrung) angedeutet werden soll. Von dem Punkte  $H$  ab haben wir ein Konglomerat von Mischkristallen mit 20 und solchen mit 50% Kaliumnitrat. Da die Umwandlung vom rhomboedrischen in den rhombischen Typus sich nur auf die 20-prozentigen Kristalle erstreckt, muß die Umwandlungstemperatur konstant bleiben, was auch durch die gerade horizontale Linie  $HH_1$  zum Ausdrucke kommt.

Während bei der weiteren Abkühlung auf der Seite des Thalliumnitrats die Grenzmischkristalle ihre Konzentration von 20% beibehalten, entmischen sich die über 50%  $KNO_3$  haltigen nach der Linie  $EH_1J$ . Die Umwandlung der rhomboedrischen Kristalle  $\alpha'$  beginnt auf der Linie  $GJ$  und ist nach  $GJ_1$  beendet: Im Punkte  $J$  ist der Grenz- oder Sättigungspunkt erreicht. Folglich muß auch die Umwandlung der weiteren Kristalle bei konstanter Temperatur erfolgen. Nach der horizontalen Geraden  $JJ_2$  wandeln sich die bis dahin rhomboedrisch gebliebenen Grenzkristalle um, und unterhalb  $J_2J_1$  besteht die Masse nur noch aus einem Konglomerat von rhombischen Kristallen mit  $J_2$  und  $J_1$  Prozent Kaliumnitrat. Auch diese Grenzen verschieben sich bei niedriger Temperatur, so daß nach Beendigung aller Umwandlungen nur noch ein Konglomerat von Kristallen  $K$  und  $K'$  besteht. Um alle Resultate nochmals zusammenzufassen, existieren:

1. Oberhalb  $ACB$ : Flüssige Schmelze.
2. Innerhalb  $ACD$ : Rhomboedrische Mischkristalle  $AD$  und flüssige Schmelze  $AC$ .

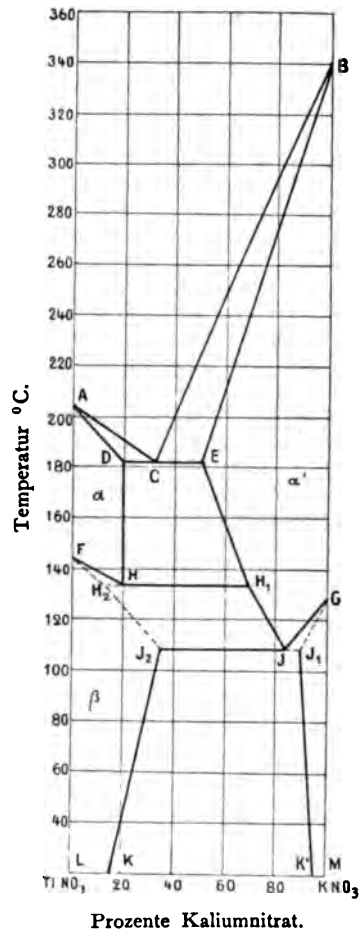


Fig. 34. Erstarrungs- und Umwandlungsbild des Systems Kaliumnitrat-Thalliumnitrat nach van Eyk.

3. Innerhalb  $CBE$ : Rhomboedrische Mischkristalle  $BE$  und flüssige Schmelze  $BC$ .
4. Innerhalb  $ADHF$ : Rhomboedrische Mischkristalle  $\alpha$ .
5. Innerhalb  $BEH_1 JG$ : Rhomboedrische Mischkristalle  $\alpha'$ .
6. Innerhalb  $HDEH_1$ : Rhomboedrische Mischkristalle  $\alpha$  und rhomboedrische Mischkristalle  $\alpha'$ .
7. Innerhalb  $FIIH_2$ : Rhomboedrische Mischkristalle  $FH$  und entsprechende rhombische  $FH_2$ .
8. Innerhalb  $GJJ_1$ : Rhomboedrische Mischkristalle  $GJ$  und entsprechende rhombische  $GJ_1$ .
9. Innerhalb  $H_2 III_1 JJ_2$ : Rhombische Mischkristalle  $\beta$  und rhomboedrische Mischkristalle  $\alpha'$ .
10. Innerhalb  $FH_2 J_2 KL$ : Rhombische Mischkristalle  $\beta$ .
11. Innerhalb  $J_2 JJ_1 K'K$ : Rhombische Mischkristalle  $\beta$  und rhombische Mischkristalle  $\beta'$ .
12. Innerhalb  $GJ_1 K'$ : Rhombische Mischkristalle  $\beta'$ .

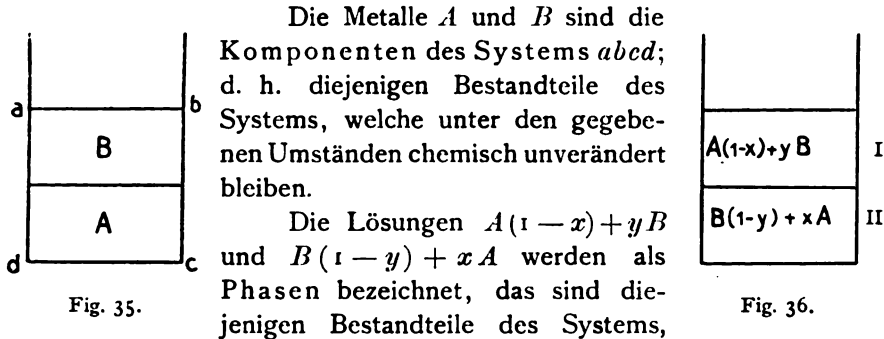
**Die Legierungen.** Die für die Technik so wichtigen Legierungen sind erst in den letzten Jahren in den Rahmen systematischer, wissenschaftlicher Untersuchungen gezogen worden. Dank der Arbeiten der in mehreren Industriestaaten gebildeten Kommissionen, deren Aufgabe es war, die Entstehung, sowie die Eigenschaften der Metalle und ihrer Legierungen zu erforschen, stehen uns heute genügend Wege offen, um mit Erfolg ein früher außerordentlich problematisches Gebiet zu ergründen.

Man kann sagen, daß das Studium der Metallegierungen erst in dem Augenblicke einen bemerkenswerten Aufschwung nahm, als durch Guthrie der Nachweis geführt wurde, daß die allgemein für wässrige Lösungen gültigen Gesetze, wie wir sie bisher kennen gelernt haben, sich unverändert auch auf geschmolzene Metalllösungen anwenden lassen.

Das nähere Studium der Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen der Legierungen hat gezeigt, daß die Roozeboomschen Ansichten über die Bildung und Umwandlungen der Mischkristalle zur Erklärung herangezogen werden müssen. Diesem Forscher verdanken wir ein System, welches uns erst möglich machte, die Umwandlungserscheinungen der technisch wichtigsten Legierungen (Eisen-Kohlenstoff, Messing, Bronzen) zu übersehen und zu deuten. Bei der theoretischen Entwicklung ging er von der Gibbsschen Phasenregel aus, mit welcher wir uns zunächst kurz befassen wollen, soweit sie für die vorliegenden Zwecke in Betracht kommt. Man denke sich Fig. 35 zwei geschmolzene Metalle  $A$  und  $B$ , welche nach ihrem spezifischen Gewicht übereinander geschichtet werden. Ist  $A$  z. B. Blei,  $B$  Eisen, so findet in dem System keine Veränderung statt, da beide Metalle vollkommen unlöslich ineinander sind. Besitzen beide Metalle hingegen eine gewisse Löslichkeit füreinander, so beginnt der Vorgang der Diffusion, zum Beispiel

in dem System Blei-Wismut.  $A$  verteilt sich, entgegen der Schwere, in das Metall  $B$ , während von  $B$  ein Teil in  $A$  übergeht. Dauert dieser Vorgang so lange, bis beide Metalle vollständig ineinander gelöst sind, so daß in jedem Punkte des Volums  $abcd$  die Zusammensetzung gleich ist, spricht man von einer vollkommenen Löslichkeit der beiden Metalle ineinander. Häufig aber verläuft der Vorgang in der Weise, daß nur eine gewisse Menge  $B$  nach  $A$  und von  $A$  nach  $B$  übergeht. In diesem Falle besitzen beide Metalle eine beschränkte Löslichkeit füreinander. Angenommen, von  $A$  gingen  $x$  Teile nach  $B$  über von  $B$   $y$  Teile nach  $A$ ; eine weitere Konzentrationsänderung finde nicht statt, wie lange auch beide entstandenen Mischungen miteinander in Berührung seien. Die Zusammensetzung der beiden Lösungen ist nunmehr:  $A(1-x) + yB$  und  $B(1-y) + xA$  (Fig. 36).

In der Sprache der Phasenregel bezeichnet man die verschiedenen Komplexe wie folgt:



welche durch physikalische Hilfsmittel voneinander trennbar sind. In dem betrachteten Falle sind beide Phasen flüssig; sie könnten dadurch getrennt werden, daß man die spezifisch leichtere abschöpft. Wir haben angenommen, daß, sobald die angegebene Zusammensetzung der beiden Phasen erreicht ist, weitere Veränderungen ausgeschlossen sind; man drückt dies aus, indem man sagt, Phase I steht mit Phase II im Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht kann nun durch verschiedene Einwirkungen gestört werden. Erhitzt man z. B. das System auf eine andere Temperatur  $t'$ , so verändert sich die Zusammensetzung der beiden Phasen, bis das der Temperatur  $t'$  entsprechende Gleichgewicht erreicht ist. Die neuen Konzentrationen mögen  $I'$  und  $II'$  genannt werden. Im allgemeinen wächst mit der Temperatur auch die Löslichkeit der Komponenten  $A$  und  $B$  füreinander, bis schließlich in einem gegebenen Augenblicke die Zusammensetzung beider Phasen gleich wird, das System also nur noch aus einer Phase besteht.

Ein weiterer Faktor, welcher die Zusammensetzung der im Gleichgewicht stehenden Phasen beeinflusst, ist der auf dem System lastende Druck. Da dieser jedoch bei allen Vorgängen, die in der Folge be-

trachtet werden, konstant und gleich einer Atmosphäre ist, kann er außer Betracht bleiben.

Zwischen der Anzahl der Komponenten und Phasen, der Temperatur und dem Druck bestehen nun bestimmte Beziehungen, welche erfüllt sein müssen, damit das System im Gleichgewicht sei. Über diese Beziehungen klärt nun die Phasenregel auf. An dieser Stelle mag ausdrücklich bemerkt werden, daß die Phasenregel nur Aufschlüsse über Qualität, nicht über die Quantität der Systeme gibt. Sie ist demnach nur dann von Wert, wenn vollständiges Gleichgewicht erreicht ist; die Phasenregel sagt nichts über die unvollendeten Reaktionen, und die daraus resultierenden Bestandteile. Die technisch verwendbaren Materialien sind nun meistens Produkte, welche solch unvollständigen Reaktionen entsprechen. Die einzige Verwendbarkeit der Phasenregel für die Praxis besteht also darin, festzustellen, ob das vollständige Gleichgewicht erreicht ist oder nicht, was allerdings für viele Fälle wissenswert ist.

Sieht man vom Drucke ab, so lautet die Phasenregel:

$$F = n + 1 - \varphi \dots \dots \dots (1)$$

worin  $F$  die Anzahl von Freiheiten, d. h. Veränderungsmöglichkeiten,  $n$  die Anzahl von Komponenten,  $\varphi$  die Anzahl von Phasen bedeuten.

Einige Beispiele mögen diese Gleichung klarmachen.

1. Ein System bestehe aus einer Komponente, reinem Eisen, dann ist  $n = 1$ .

Die Anzahl der Phasen sei ebenfalls = 1, z. B. das Eisen sei vollständig geschmolzen, befinde sich bei der Temperatur  $1700^{\circ}$  C. Dann sagt die Phasenregel aus:

$$F = n + 1 - \varphi = 1 + 1 - 1 = 1 \dots \dots (1')$$

Das System hat 1 Freiheit. Das heißt, von den Faktoren, welche dasselbe beeinflussen können, kann einer verändert werden, ohne daß das System sich verändert. Da angenommen ist, daß der Druck außer Betracht bleibe, kann nur die Temperatur einen Einfluß ausüben. Man ersieht aus Gleichung (1'), daß die Temperatur verändert werden kann ohne das System zu ändern.

2. Ein anderes System bestehe aus einer Komponente, reinem Eisen und zwei Phasen: Flüssiges Eisen und festes Eisen.

Dann ergibt Gleichung (1):

$$F = 1 + 1 - 2 = 0,$$

d. h. die Anzahl der Freiheiten ist Null. Es gibt also nur eine einzige Temperatur, bei welcher festes und flüssiges Eisen miteinander im Gleichgewicht stehen (koexistieren) können: die Schmelztemperatur des Eisens.

3. Ein aus zwei Komponenten bestehendes System, Zinn und Blei, besteht aus einer Phase: flüssiger Schmelze. Dann ist:

$$F = n + 1 - \varphi = 2 + 1 - 1 = 2.$$

Das System kann also auf zwei verschiedene Arten verändert werden, ohne daß das Gleichgewicht gestört wird. Temperatur und Konzentration können also verschiedene Werte annehmen. Das System besteht nach wie vor aus einer Phase.

4. Dasselbe System besteht aus zwei Phasen: flüssiger Schmelze, ausgeschiedenen Bleikristallen. Dann ist  $F = 1$ . Das heißt, man kann entweder die Temperatur oder die Konzentration beliebig wählen. Ist die Temperatur z. B. =  $250^{\circ}\text{C}$  gewählt, so ist von dieser einen Freiheit bereits Gebrauch gemacht, die entsprechende Konzentration ist also bestimmt. In der Tat ist nur das System 65 % Blei und 35 % Zinn imstande, bei  $250^{\circ}\text{C}$  aus festem Blei und geschmolzener Lösung zu bestehen. Jedes andere System ist bei der betreffenden Temperatur entweder ganz fest oder ganz flüssig.

5. Dasselbe System besteht aus drei Phasen: festes Blei, festes Zinn, Schmelze. Hier ist  $F = 0$ . Es gibt also nur eine bestimmte Temperatur und Konzentration, bei welcher dieses System möglich ist. Die Erfahrung zeigt auch, daß nur das eutektische Gemisch (32 % Blei, 68 % Zinn) bei  $180^{\circ}\text{C}$  mit flüssiger Schmelze existieren kann.

6. Die metallographische Untersuchung einer Schlifffläche zeige die Phasen: reines Eisen, reinen Kohlenstoff, Eisenkarbid bei verschiedenen Temperaturen.

$$F = n + 1 - \varphi = 2 + 1 - 3 = 0.$$

Die Phasenregel lehrt, daß dieses System nur bei einer bestimmten Temperatur möglich ist. Da aber die Erfahrung zeigt, daß dieses System (graues Roheisen) bei sehr verschiedenen Temperaturen existenzfähig ist, besteht in diesem Falle scheinbar ein Widerspruch zwischen Gesetz und Tatsache. Diese Schwierigkeit wird einfach dadurch gehoben, daß auf das betreffende System die Phasenregel keine Anwendung findet, da es nicht im Gleichgewicht ist, d. h. alle Veränderungen, welche hätten stattfinden sollen, haben nicht stattgefunden oder sind noch nicht beendet.

Diese Gesetze gelten sowohl für die flüssigen als auch die festen Gemische. Auch feste Metalle und Metalloide können ineinander diffundieren, wie dies von Roberts-Austen<sup>1</sup> für das System Gold-Blei u. a. experimentell nachgewiesen worden ist. Die Diffusion des Kohlenstoffes in festes Eisen wird beim Zementstahlprozeß technisch verwertet.

Um über die Löslichkeitsverhältnisse zweier Komponenten bei verschiedenen Temperaturen einen Überblick zu erhalten, bedient man sich auch hier mit Vorteil der graphischen Darstellung. In Fig. 37 bedeute  $AB$  das System zweier Metalle  $A$  und  $B$ . Auf dieser Geraden stellt jeder Punkt eine bestimmte Legierung der beiden Komponenten dar;

<sup>1</sup>) Roberts-Austen, Phil. Trans. Royal Soc. 1896. CLXXXVII S. 383.



so bedeutet z. B.  $C$  eine Mischung aus  $AC$  Prozent des Metalles  $B$  und  $CB$  Prozent des Körpers  $B$ . Nun sollen die in Fig. 36 skizzierten beiden flüssigen Schichten bei jeder Temperatur analysiert werden; es stelle sich z. B. heraus, daß bei der Temperatur  $t = AH$  die eine Schicht aus  $HF$  %  $B$  und  $FI$  %  $A$ , die andere aus  $HG$  %  $B$  und  $GI$  %  $A$  besteht. Trägt man nun in Fig. 37 die Temperatur als Ordinaten und als Abszissen die Zusammensetzung der Phasen auf, so erhält man eine Kurve  $CFDGE$ , die Löslichkeitskurve des Systems  $AB$ . Will man also wissen, wie die verschiedenen flüssigen Phasen des Systems bei einer gegebenen Temperatur zusammengesetzt sind, so braucht man nur in einer dieser Temperatur entsprechenden Höhe  $t = AH$  eine Horizontale zu ziehen. Die Schnittpunkte  $F$  und  $G$  der letzteren mit der Löslichkeitskurve geben die gesuchten Zusammensetzungen an. Aus einer ähnlichen Betrachtung ergibt

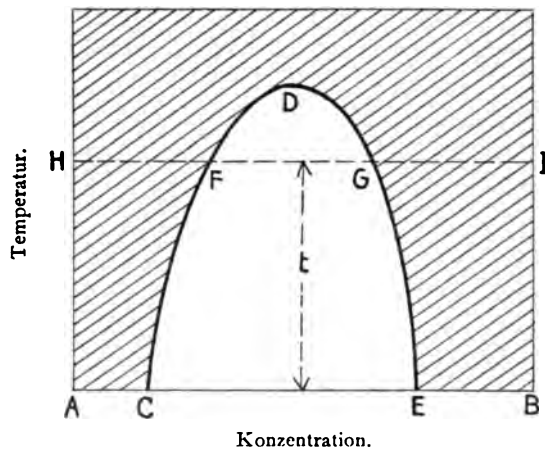


Fig. 37.

lichen Betrachtung ergibt sich, daß nur die Systeme, welche nach Zusammensetzung und Temperatur durch einen innerhalb des ungeschraffierten Teiles  $CFDGE$  dargestellt werden, aus zwei Phasen bestehen, während die in dem schraffierten Teile der Fig. 37 gelegenen Systeme nur aus einer Phase bestehen.

Diese in Fig. 37 angewandte Methode der graphischen Darstellung eignet

sich nur für binäre Systeme, d. h. solche Systeme, bei denen die Anzahl der Komponenten gleich zwei ist. Tritt eine dritte hinzu, so benutzt man zur Darstellung des Systems die im folgenden beschriebenen Dreieckskoordinaten:

Wählt man in dem gleichschenkligen Dreieck  $ABC$  (Fig. 38) einen beliebigen Punkt  $P$ , so ist die Summe seiner Abstände von den drei Seiten konstant und gleich der Höhe des Dreiecks. Es ist also:

$$Pb + Pa + Pc = Be.$$

[Beweis: Ziehe durch  $P$  eine Parallele  $A'B'$  zu  $AB$ ;  $B'b'$  senkrecht zu  $AC$ ;  $Pd$  parallel zu  $AC$ . Aus der Gleichheit der Dreiecke  $PB'd$  und  $PB'a$  folgt  $Pa = B'd$ . Aus der Gleichheit der Dreiecke  $BB'f$  und  $cPg$  folgt  $Pc = B'f$ . Ferner ist  $Pb = db'$ . Folglich

$$Pb + Pa + Pc = db' + dB' + fB = Be.]$$

Es läßt sich also jede Legierung durch einen Punkt im Innern des gleichschenkligen Dreiecks  $ABC$  darstellen. Die Eckpunkte des Dreiecks bedeuten die reinen Metalle, während die auf einer Seite senkrechte Gerade den Prozentgehalt an den einzelnen Metallen bedeutet, also:

$$Pa = \% \text{ Gehalt an } A,$$

$$Pb = \% \text{ „ „ } B,$$

$$Pc = \% \text{ „ „ } C.$$

Um die Gleichgewichtsverhältnisse solcher ternärer Systeme graphisch darzustellen, denkt man sich durch die Geraden  $AB$ ,  $BC$ ,  $CD$  drei zur Dreiecksebene senkrechte Ebenen  $ABWU$ ,  $BCWV$ ,  $ACUV$  errichtet, welche die Richtung der Temperaturachsen angeben. Fig. 39 gibt eine räumliche Darstellung dieser Konstruktion.

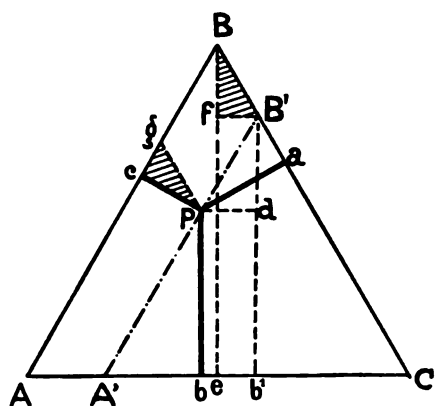


Fig. 38. Dreieckskoordinaten zur Darstellung der ternären Legierungen.

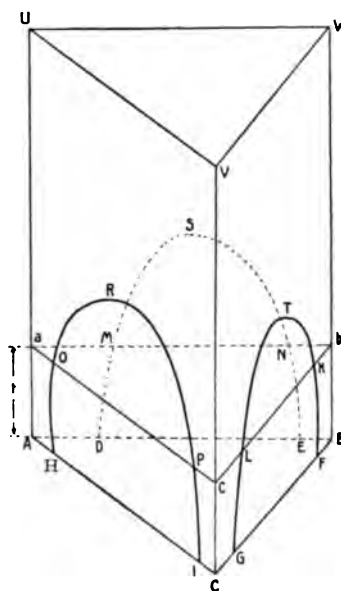


Fig. 39.

In die neu errichteten Ebenen kann man nun die Löslichkeitskurven  $DMSNE$ ,  $FKTLG$ ,  $IPROH$  der einzelnen Komponentenpaare in genau derselben Weise wie in Fig. 37 eintragen.

Innerhalb des Prismas  $ABCVWU$  befindet sich nun eine Fläche, welche die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Legierungen angibt und durch die drei Löslichkeitskurven begrenzt wird. Um die Gestalt dieser „Löslichkeitsfläche“ auch innerhalb des Prismas zu bestimmen, denkt man sich dieses durch horizontale Ebenen geschnitten. Einen solchen in der Höhe  $t$  geführten Schnitt  $abc$  zeigt Fig. 40; hierin bedeutet der schraffierte Teil den Bereich derjenigen Legierungen, welche bei der Temperatur  $t^\circ$  nur aus einer Phase bestehen. Bestimmt man also die Löslichkeitsverhältnisse solcher Systeme bei verschiedenen Tem-

peraturen, so kann durch Aufeinanderschichten der erhaltenen Figuren die Löslichkeitsfläche mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Je

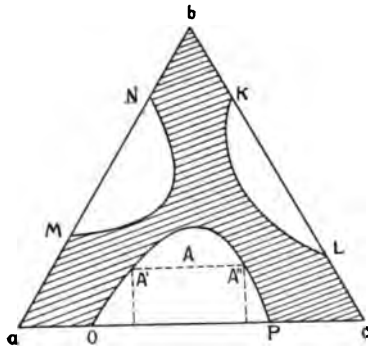


Fig. 40.

nach der relativen Lage eines Punktes zu dieser Fläche besteht die entsprechende Legierung aus einer oder mehreren Phasen. So besteht z. B. die Legierung *A* (Fig. 40) bei der Temperatur  $t^\circ$  aus den beiden Phasen *A'* und *A''*, welche man findet, indem man durch *A* eine Parallele zu *ac* legt; die Schnittpunkte *A'* und *A''* mit der Grenzlinie geben die Zusammensetzungen der beiden Phasen an.

### Blei-Zink.

Die Blei-Zinklegierungen bieten ein interessantes Beispiel von Metallgemischen, deren Löslichkeit im geschmolzenen Zustande stark veränderlich ist. Nach den Versuchen von Spring und Romanoff<sup>1</sup> ist oberhalb einer bei etwa  $920^\circ\text{C}$  gelegenen Temperatur die Mischbarkeit

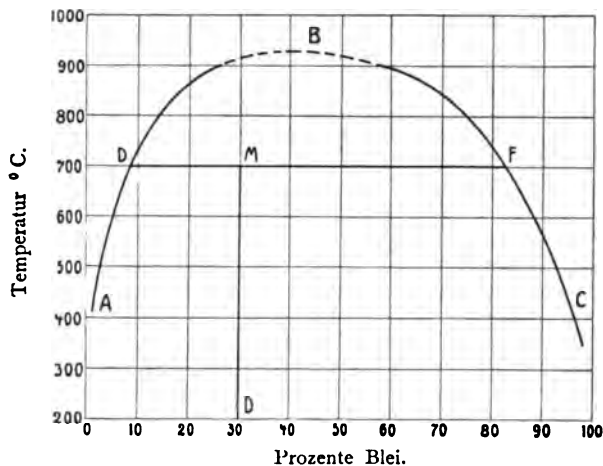


Fig. 41. Löslichkeitskurve von Blei und Zink nach Spring und Romanoff.

der beiden geschmolzenen Metalle eine unbegrenzte, während sie mit sinkender Temperatur abnimmt. Das Gesetz, nach welchem dies geschieht, ist in Fig. 41 graphisch dargestellt. Nach den Erklärungen auf Seite 44 ist dieses Diagramm ohne weiteres verständlich: Alle Schmelzungen oberhalb des Linienzuges *ABC* bestehen aus einer homogenen, flüssigen Masse, welche

<sup>1</sup>) Spring und Romanoff, Über die Löslichkeit von Blei und Wismut in Zink. Nachweis einer kritischen Temperatur. Zeitschrift für anorganische Chemie 13, 1896. S. 29.

zwei Schichten, von denen die eine 8 % Blei und 92 % Zink, die andere 81 % Blei und 19 % Zink enthält. Wenn bereits oberhalb des Erstarrungspunktes beide Metalle sich rein voneinander trennen, wird das Erstarrungsbild der Blei-Zinklegierungen nur aus zwei horizontalen Geraden bestehen, welche bei den Schmelzpunkten beider Metalle beginnen.

Es ist nunmehr möglich, die große Zahl der Legierungen nach ihren Existenzbedingungen im festen Zustande in Gruppen zu teilen. Es sollen hier nur binäre und ternäre Legierungen betrachtet werden. Die Systeme mit mehr als drei Komponenten sind wegen der möglichen Komplikationen sehr schwierig und daher noch wenig oder gar nicht untersucht. Folgende Einteilung soll angenommen werden.

### **I. Binäre Legierungen.**

A. Es existieren keine chemischen Verbindungen beider Komponenten.

1. Beide Komponenten bilden eine kontinuierliche Reihe von festen Lösungen. (Sie sind vollkommen löslich ineinander.)

2. Beide Komponenten bilden nach der Erstarrung ein mechanisches Gemenge. (Sie sind vollkommen unlöslich ineinander.)

3. Beide Komponenten sind teilweise löslich ineinander; die Legierung besteht nach der Erstarrung aus festen Lösungen oder aus mechanischen Gemengen fester Lösungen.

B. Beide Komponenten bilden eine oder mehrere chemische Verbindungen untereinander.

1. Die Verbindungen sind ganz oder teilweise löslich in den Komponenten oder ineinander.

2. Die Verbindungen sind vollkommen unlöslich sowohl in den Komponenten als untereinander.

### **II. Ternäre Legierungen.**

Die Möglichkeiten verschiedener Gruppen ist aus der unter I. gegebenen Einteilung ohne weiteres herzuleiten. Man sieht, daß die Anzahl der so erhaltenen Gruppen sehr groß ist, da auch hier die Möglichkeit bestimmter Verbindungen, die vollkommene oder beschränkte Löslichkeit sämtlicher Komponenten untereinander und mit den Verbindungen vorliegt. Schon der Fall, in welchem eine ternäre Legierung  $abc$  nur drei Verbindungen  $ab$ ,  $ac$ ,  $bc$  enthalten kann, gibt eine un-absehbare Anzahl von verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten. Aus diesem Grunde sind bis jetzt auch nur einige sehr einfache Fälle studiert, in welchen die drei Komponenten unter sich keine chemische Verbindung bilden, und vollkommen unlöslich ineinander sind.

## I. Die binären Legierungen.

### A. Die Komponenten bilden keine chemischen Verbindungen miteinander.

1. Beide Komponenten bilden eine kontinuierliche Reihe von festen Lösungen.

Die Erstarrungserscheinungen der zu dieser Rubrik gehörigen Systeme stimmen mit dem Typus I von Roozeboom überein, wie auf Seite 33 näher beschrieben ist: Diesen Ausführungen ist nur folgendes hinzuzufügen.

Nach der Ansicht von Roozeboom scheiden sich beim Beginn des Erstarrens Mischkristalle aus, welche einen geringeren Gehalt an demjenigen Bestandteile enthalten, durch welchen die Schmelztemperatur erniedrigt wird. Infolgedessen findet die vollständige Erstarrung nicht bei einer bestimmten Temperatur statt, sondern dehnt sich auf ein größeres Intervall aus. Dies ist nun bei den Legierungen nicht immer der Fall. Nach den Versuchen von Roberts-Austen scheiden sich aus gewissen Edelmetalllegierungen Kristalle aus, welche genau dieselbe Zusammensetzung besitzen wie die Mutterlauge, aus welcher sie entstehen. Diese Beobachtung könnte man vielleicht so mit der Roozeboomschen Ansicht in Einklang bringen, daß man annimmt, das Temperaturintervall sei so klein, daß es leicht der direkten Bestimmung entgeht.

Das Gefüge dieser Klasse von Legierung ist ein ganz homogenes, da ein jeder Punkt dieselbe Zusammensetzung hat. Wenn trotzdem in vielen Fällen unter dem Mikroskop ein heterogenes Gefüge erscheint, so rührt dies daher, daß die anfänglich ausgeschiedenen Kristalle ihre Zusammensetzung nicht rasch genug ausgleichen können, und so auch nach der Erstarrung eine von der übrigen Menge der Mischkristalle abweichende Zusammensetzung haben. Durch verlangsamte Abkühlung lassen sich solche Vorgänge häufig vermeiden.

#### Antimon-Wismut.

Die von Gautier<sup>1</sup> aufgestellte Kurve der beginnenden Erstarrung  $Bi \cdot Sb$  (Fig. 42) verläuft kontinuierlich zwischen den Schmelzpunkten  $Bi$ ,  $Sb$  der reinen Metalle. Auch die Eigenschaften der verschiedenen Legierungen verändern sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung.

Die von Charpy<sup>2</sup> sowie Hüttner und Tammann<sup>3</sup> ausgeführte mikroskopische Untersuchung der Reihe bestätigt den von Roozeboom aus-

1) Gautier, Recherches sur la fusibilité des alliages métalliques. Bulletin de la Soc. d'Enc. p. l'Ind. nationale. 1896. Sowie in Contribution à l'étude des alliages. Paris, Chamerot et Renouard 1901. S. 133.

2) Charpy, Etude microscopique des alliages métalliques. Bull. Soc. d'Enc. 1897. Sowie in Contrib. à l'ét. d. all. S. 121.

3) Hüttner und Tammann, Über die Legierungen des Antimons und Wismuts. Ztschr. f. anorgan. Chem. Bd. 44 S. 131.

geführten Verlauf der Erstarrung von Mischkristallen. Nach der auf Seite 33 erwähnten Regel sind nämlich die zuerst ausgeschiedenen Mischkristalle stets ärmer an demjenigen Stoffe, durch dessen Gegenwart die Erstarrungstemperatur erniedrigt wird, in diesem Falle Wismut. Zur Veranschaulichung des vollständigen Verlaufes der Erstarrung müßte eine zweite Kurve (in Fig. 42 punktiert eingetragen)  $SbBi$  zugefügt werden, welche die Beendigung der Erstarrung andeuten würde. Eine Schmelze mit 50% Antimon würde im Punkte  $A$  bei 500°C beginnen, Kristalle mit  $B$ % Antimon auszuscheiden. Die übrigbleibende antimon-ärmere Masse würde sich weiter abkühlen, unter stetiger Abscheidung von immer wismutreicheren Mischkristallen, bis schließlich bei  $C$  die Erstarrung beendet wäre. Die erstarrte Masse besteht jedoch nur in

dem Falle aus homogenen Mischkristallen mit 50% Antimon, wenn die zuerst ausgeschiedenen wismutarmen Kristalle sich während des Erstarrungsprozesses genügend rasch mit Wismut anreichern können. Dies ist jedoch nach dem metallographischen Befunde nicht der Fall. Beim Polieren der Proben zeigt es sich, daß Reliefs entstehen, welche keine scharfen Kanten aufweisen; es scheint also, daß die Härte dieser Kristalle

sich kontinuierlich verändert, ähnlich wie ihre Zusammensetzung. Die hervorstehenden Kristallkanten entsprechen den zuerst ausgeschiedenen, härteren, antimonreicheren Mischkristallen, an welche sich nach und nach wismutreichere, weichere ansetzen. Beim Anlassen an der Luft kann man auf solch einer geschliffenen Fläche hellere und dunklere Partien erkennen, welche nach und nach ineinander verlaufen. Den Ausgleich des Wismutgehaltes durch nachträgliches Erhitzen zu erreichen, ist nicht möglich, da die Diffusionsgeschwindigkeit außerordentlich gering zu sein scheint. Man kann jedoch bemerken, daß bei entsprechend hoher Temperatur die weicheren Teile zu kleinen Kügelchen zusammenschmelzen, während die harten Kanten ihre Gestalt bewahren.

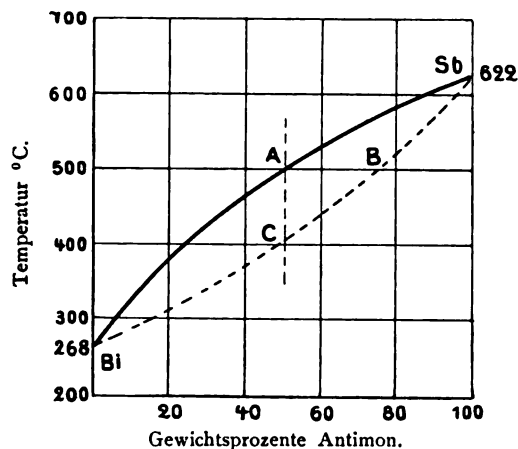


Fig. 42. Erstarrungsbild der Antimon-Wismutlegierungen nach Gautier.

### Gold-Silber.

Die Kurve der beginnenden Erstarrung der Gold-Silberlegierungen verläuft kontinuierlich zwischen den Schmelzpunkten beider Metalle.

Fig. 43 zeigt das von Roberts-Austen und Kirke-Rose<sup>1</sup> aufgestellte Erstarrungsbild. Man erkennt darauf, daß geringe Mengen Silber den Erstarrungspunkt des Goldes nur unwesentlich oder gar nicht erniedrigen, und daß selbst der Schmelzpunkt einer Legierung mit 50 Atom-Prozenten Silber nur um 3° C tiefer liegt als der Schmelzpunkt des Goldes.

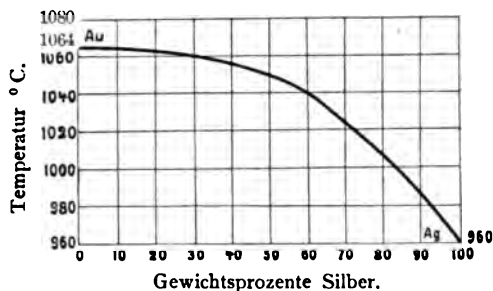


Fig. 43. Erstarrungsbild der Gold-Silberlegierungen nach Roberts-Austen und Kirke-Rose.

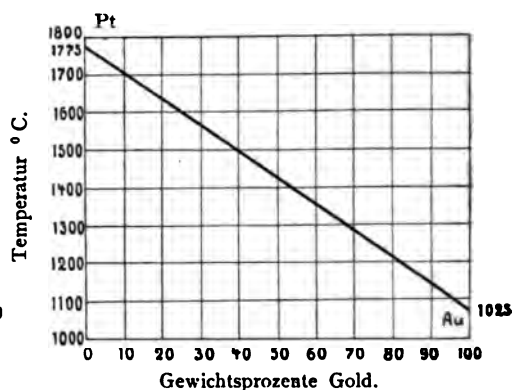


Fig. 44. Erstarrungsbild der Gold-Platinlegierungen nach Erhardt und Schertel.

### Gold-Platin.

Nach den Versuchen von Erhard und Schertel<sup>2</sup> verläuft die Kurve der beginnenden Erstarrung der Gold-Platinlegierungen kontinuierlich und fast geradlinig zwischen den Erstarrungspunkten der reinen Metalle, wie aus Fig. 44 hervorgeht.

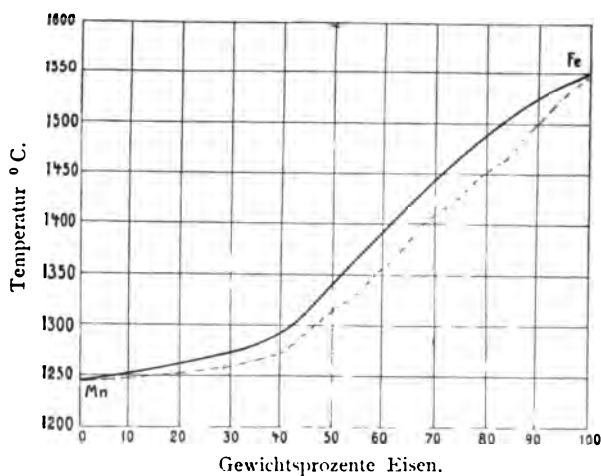


Fig. 45. Erstarrungsbild der Eisen-Manganlegierungen nach Levin und Tammann.

### Eisen-Mangan.

Fig. 45 gibt das von Levin und Tammann<sup>3</sup> festgestellte Erstarrungsbild der Eisen-Manganlegierungen wieder. Es ist daraus ersichtlich, daß die beiden Metalle eine kontinuierliche lücken-

1) Roberts-Austen und Kirke-Rose, On certain Properties of the Alloys of the Gold-Silver Series. Chemical News 87. 1903. S. 2.

2) Erhard u. Schertel, Jahrbuch für Berg- und Hüttenwesen Sachsen S. 17.

3) Levin u. Tammann, Über Manganeisenlegierungen. Zeitschrift für anorganische Chemie, Bd. 47 Heft 1 S. 136.

lose Reihe von Mischkristallen bilden. In Fig. 45 ist jedoch nur die voll ausgezogene Kurve der beginnenden Erstarrung mit Sicherheit festgelegt, während diejenige der beendigten Erstarrung sich aus den Abkühlungskurven nicht mit Sicherheit konstruieren läßt. Auch hier ist die Geschwindigkeit, mit welcher die zuerst auskristallisierenden, manganärmeren Mischkristalle das Mangan aus der flüssigen, manganreicheren Mutterlauge aufsaugen, sehr gering, so daß die Temperatur zu rasch sinkt, als daß ein vollständiger Ausgleich stattfinden könnte. Dementsprechend bieten die erstarrten Legierungen kein homogenes Gefüge dar, sondern ein Aggregat von Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung. Ein längeres Ausglühen der heterogenen Masse führt indessen einen Ausgleich in der Zusammensetzung herbei.

2. Beide Komponenten bilden nach der Erstarrung ein mechanisches Gemenge.

Das Erstarrungsbild dieser Gruppe von Legierungen entspricht dem Typus Va der Roozeboomschen Einteilung. In Fig. 46 entspricht also  $ac$  der Abscheidung des einen reinen Bestandteiles  $A$ ,  $bc$  derjenigen des Bestandteiles  $B$ ,  $de$  dem Eutektikum  $AB$ .

Das Gefüge dieser Legierungen weist entweder Kristalle von  $A +$  Eutektikum, oder nur Eutektikum oder Kristalle von  $B +$  Eutektikum auf. Man pflegt bei der Beschreibung solcher Gefügebilder die Flächenanteile der verschiedenen Bestandteile in Prozenten der Gesamtfläche anzugeben, was sich auf folgende Weise berechnen läßt. In Fig. 46 bedeute  $AC = m$  den Prozentgehalt des Eutektikums an  $B$ . Die Flächenanteile an  $A$  und Eutektikum eines ebenen Schnittes durch eine Legierung mit  $n\%$   $B$  berechnen sich nun wie folgt:

$x$  sei die von dem Bestandteil  $A$ ,  $y$  die von dem Eutektikum eingenommene Fläche, ausgedrückt in Prozenten des Gesamtquerschnittes.

Dann ist zunächst:

$$x + y = 100 \quad \dots \quad (1)$$

4\*

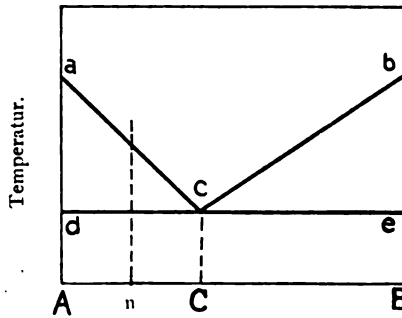


Fig. 46.

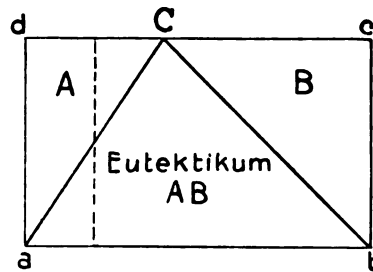


Fig. 47.



Ferner muß der  $B$ -Gehalt des Eutektikums gleich dem Gesamtgehalt der Legierung an  $B$  sein, da der vorhandene Bestandteil  $A$  vollkommen  $B$  — frei ist, also:

$$\frac{y \cdot m}{100} = n \dots \dots \dots (2)$$

Aus (1) und (2) erhalten wir

$$x = \frac{100}{m}(m - n),$$

$$y = \frac{100n}{m}.$$

Nehmen wir, wie dies in den Figuren 46 und 47 der Fall ist, an, die Legierung enthalte 20 %  $B$ , das Eutektikum 40 %  $B$ .

Dann wird

$$x = 50,$$

$$y = 50,$$

d. h. die Flächenanteile beider Bestandteile sind gleich groß.

Um sich einen raschen Überblick über die Anteile der einzelnen Gefügebildner der ganzen Reihe zu verschaffen, wendet man vorteilhaft die von Sauveur<sup>1</sup> eingeführte graphische Darstellung an.

In Fig. 47 ist auf der Linie  $ab$  der Gehalt der Legierung an  $B$ , auf der Abszisse  $ad$  die jeweilige Zusammensetzung des Gefüges in Prozenten der Gesamtfläche aufgetragen. In dem eutektischen Punkte  $C$  besteht die Masse nur aus Eutektikum, das heißt 100 % der Fläche werden von dem eutektischen Gemisch eingenommen; in den Punkten  $a$  und  $b$  zeigt das Gefüge nur reine Metalle, d. h. die Menge des Eutektikums = 0 %. Der Linienzug  $aCb$  gibt also denjenigen Teil des Rechteckes  $abcd$  an, in welchem das Eutektikum auftritt. Die Menge des letzteren findet man, indem man durch den Punkt der Abszisse, welcher der Legierung entspricht, eine Vertikale zieht. (In Fig. 47 die punktierte Linie.) Die Abschnitte der letzteren ergeben den Flächenanteil an Eutektikum resp.  $A$  in Prozenten. Man sieht, daß für das gewählte Beispiel einer Legierung mit 20 %  $B$  die beiden Abschnitte der Vertikalen gleich sind, d. h. daß die Legierung 50 % Eutektikum und 50 %  $A$  enthält.

Umgekehrt kann man auch, wenn man die Flächenanteile der einzelnen Gefügebestandteile kennt, hieraus die Zusammensetzung der Legierung herleiten. Zur Berechnung würden dieselben Gleichungen (1) und (2) dienen, nur mit dem Unterschied, daß  $x$  und  $y$  bekannt sind,  $n$  jedoch unbekannt ist.

Zur experimentellen Feststellung dieser einzelnen Anteile bedient man sich eines Planimeters, wie dies von verschiedenen Forschern, namentlich Sauveur, Heyn, Benedicks angegeben wird. Um die Ablesungsfehler möglichst gering zu machen, empfiehlt es sich, die einzelnen

1) A. Sauveur, The Metallographist, Bd. I.

Felder in einem Zuge zu umschreiben, und bei dem Übergange von dem einen zum andern dieselbe Linie beim Hin- und Rückgange zu verfolgen. In Fig. 48 ist durch Pfeile der Weg angedeutet, welchen der Fahrstab des Planimeters zu durchlaufen hätte, wobei *A* als Anfangspunkt gedacht ist.

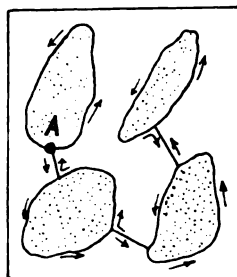


Fig. 48.

### Antimon-Blei.

Das in Fig. 49 wiedergegebene Erstarrungsbild der Antimon-Bleilegierungen wurde von Roland-Gosselin<sup>1</sup> aufgestellt. Aus demselben geht hervor, daß das Eutektikum aus 13 % Blei und 87 % Antimon besteht und bei 228 °C erstarrt.<sup>2</sup>

Die von Charpy<sup>3</sup> ausgeführte mikroskopische Untersuchung steht im Einklang mit der thermischen Untersuchung. Die Legierungen mit

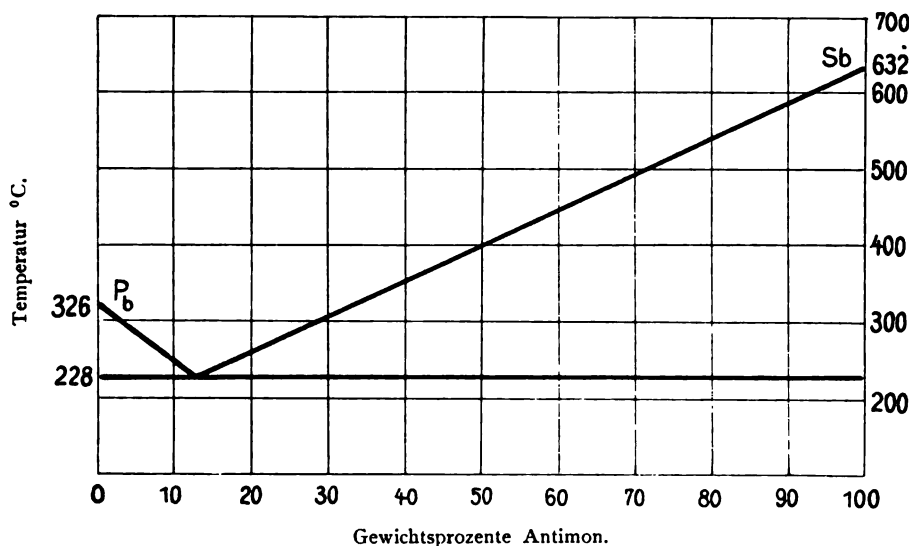


Fig. 49. Erstarrungsbild der Antimon-Bleilegierungen nach Roland-Gosselin.

weniger als 13 % Antimon bestehen aus Bleikristallen, welche in Eutektikum eingebettet sind; wächst der Antimongehalt über den eutektischen,

1) Gautier, Recherches sur la fusibilité des alliages métalliques. Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale 1896. Sowie in: Contribution à l'étude des alliages S. 93.

2) In diesen sowie allen übrigen thermischen Untersuchungen sind die von den Autoren angegebenen Temperaturen unverändert wiedergegeben. Es erschien deshalb nicht angezeigt, die Zahlen auf die Lufttemperatur zu korrigieren, da namentlich bei älteren Versuchen keine Angaben über die Reinheit der Ausgangsmaterialien gemacht worden sind.

3) G. Charpy, Etude microscopique des alliages métalliques. Contribution à l'étude des alliages 1901, S. 107. Paris, Chamerot et Renouard.

so treten freie Antimonkristalle, von Eutektikum umgeben, auf. Als Ätzmittel empfehlen sich Salpetersäure und Salzsäure; letztere färbt das Blei weiß.

### Blei-Zinn.

Nach den Untersuchungen von Guthrie<sup>1</sup>, Roberts-Austen<sup>2</sup> u. a. zeigen die Blei-Zinnlegierungen das in Fig. 50 wiedergegebene Erstarrungsbild (Roberts-Austen). Das Eutektikum enthält 70% Zinn und 30% Blei. Sein Erstarrungspunkt liegt bei 180° C. Die hypoeutektischen Legierungen, also diejenigen mit weniger als 70% Zinn, sind demnach aus Bleikristallen, von Eutektikum umgeben, aufgebaut; die hyper-

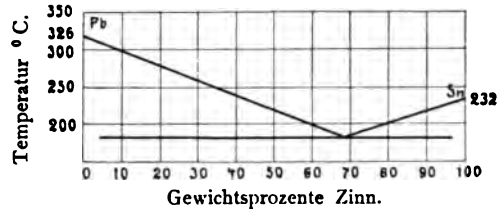


Fig. 50. Erstarrungsbild der Blei-Zinnlegierungen nach Guthrie.

eutektischen bestehen aus Zinnkristallen, welche in Eutektikum eingelagert sind.

Die mikroskopische Untersuchung wird dadurch sehr erschwert, daß die Metallmassen sich wegen ihrer Weichheit nur schwer polieren lassen. Man kann sich dadurch helfen, daß man die geschmolzene Legierung auf eine polierte Stahlplatte oder dergl. aufgießt und die so

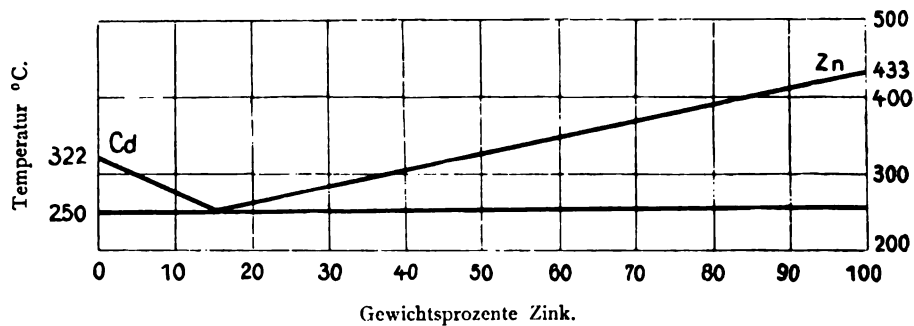


Fig. 51. Erstarrungsbild der Kadmium-Zinklegierungen nach Gautier.

erzeugte ebene Fläche direkt ätzt. Nach Versuchen von Charpy<sup>3</sup> empfiehlt sich zu diesem Zwecke Salzsäure oder Salpetersäure. Derselbe Forscher fand vollkommene Übereinstimmung des Gefüges mit den Forderungen des Erstarrungsbildes.

1) Guthrie, On Eutexia. Philosophical Magazine vol. XVII. 1884, S. 462.

2) Roberts-Austen, Engineering 1897, 63, S. 223.

3) Charpy, Etude microscopique des alliages métalliques. Bull. Soc. d'Enc. 1897. Contribution à l'étude des alliages 1901, S. 121.

## Kadmium - Zink.

Die beiden Metalle kristallisieren rein nebeneinander aus, wie das nach den Bestimmungen von H. Gautier<sup>1</sup> hergestellte Erstarrungsbild Fig. 51 zeigt. Die Eigenschaften der Legierungen liegen zwischen denjenigen der Komponenten.

In Fig. 51 ist die eutektische Horizontale von 0 bis 100% Zink durchgezogen. Heycock und Neville<sup>2</sup>, welche ebenfalls über dieses System thermische Untersuchungen angestellt haben, konnten jedoch die eutektische Linie nur etwa zwischen 24 und 50% Zink verfolgen, so daß die Möglichkeit nahe liegt, Zink und Kadmium könnten eine unterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden. Über diesen Punkt müßten noch ergänzende metallographische Untersuchungen angestellt werden.

## Blei - Silber.

In Fig. 52 ist das von Heycock und Neville<sup>3</sup> aufgestellte Erstarrungsbild der Blei-Silberlegierungen wiedergegeben. Dasselbe weist einen eutektischen Punkt *B* bei einem Gehalte von 96 (Gewichts-)Prozenten Blei und 4 (Gewichts-)Prozenten Silber auf. Der Ast *AgB*, welcher der Abscheidung von reinem Silber aus der Schmelze entspricht, ist stark geschwungen. Dies läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Molekulargröße des gelösten Bleis sich mit der Konzentration verändere. Es ist aber auch möglich, daß die Blei-Silberlegierungen auf der Grenze zwischen den im flüssigen Zustande vollkommen und der unvollkommen mischbaren Legierungen

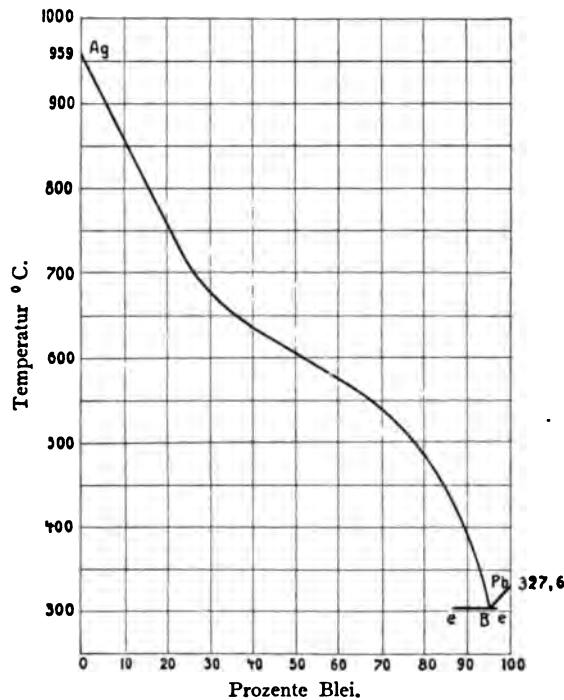


Fig. 52. Erstarrungsbild der Blei-Silberlegierungen nach Heycock und Neville.

1) H. Gautier, Recherches sur la fusibilité des alliages métalliques. Contribution à l'étude des alliages 1901, S. 93.

2) T. Heycock und H. Neville, The Freezing Points of alloys containing Zinc and another metal. Journal of the chemical Society 1897, 1., S. 383.

3) Heycock und Neville, Complete Freezing-Point-Curves of binary Alloys. Philosophical Transactions 1897, 189A., S. 137.

stehen. In der Tat weisen letztere stets einen mehr oder weniger ausgedehnten horizontalen Teil in einem der Äste auf. Eine Neigung nach

der Horizontalen, wie sie in Fig. 52 auf *Ag B* zu sehen ist, würde demnach auf eine geringe Entmischung schon im flüssigen Zustande hindeuten. Welche der beiden Erklärungen für diesen Fall gilt, ist noch unentschieden.

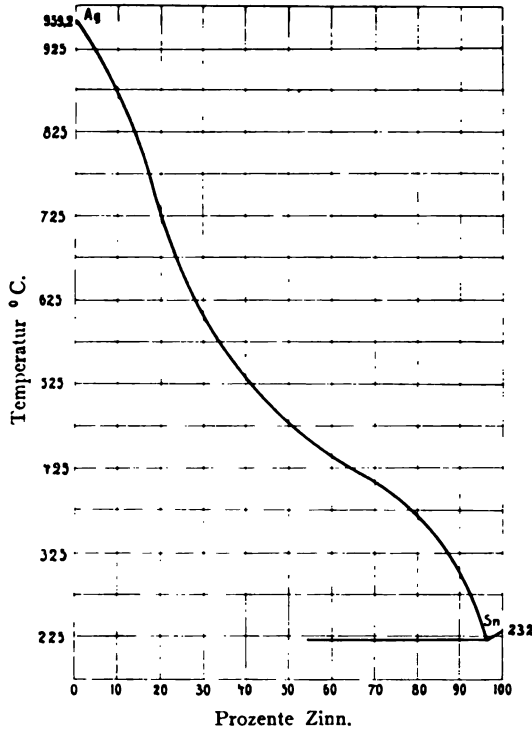


Fig. 53. Erstarrungsbild der Silber-Zinnlegierungen nach Heycock und Neville.

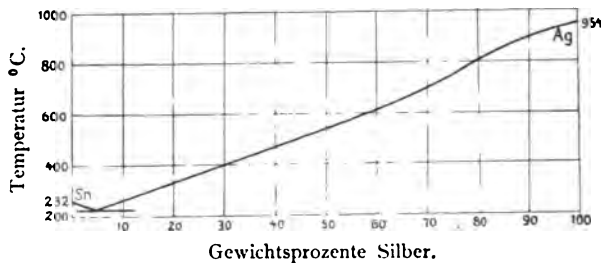
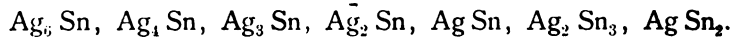


Fig. 54. Erstarrungsbild der Silber-Zinnlegierungen nach Gautier.

### Silber-Zinn.

Die von Gautier<sup>1</sup> und Heycock und Neville<sup>2</sup> aufgestellten Erstarrungsbilder Fig. 53 u. 54 zeigen, daß der nach der Seite des Silbers gelegene Ast nicht gerade, sondern geschwungen verläuft. Leider fehlen bei diesen Bestimmungen Beobachtungen über den Beginn und den Endpunkt des Auftretens von Eutektikum, so daß man aus dem Erstarrungsbild nicht mit Sicher-

heit auf die Existenz einer Verbindung schließen kann. Behrens<sup>3</sup> kommt durch die metallographische Untersuchung einer Reihe von Silber-Zinnlegierungen zu dem Schlusse, daß Silber und Zinn folgende Verbindungen miteinander eingehen:



1) H. Gautier, Recherches sur la fusibilité des alliages métalliques. Bull. Soc. d'Enc. 1896. Sowie in: Contribution à l'étude des alliages 1901. Paris, Chamerot et Renouard.

2) Heycock und Neville, siehe Blei-Silber, S. 55.

3) Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen.

Behrens stützt sich darauf, daß alle diese Schmelzen aus homogenen Kristallkonglomeraten bestehen, doch muß bemerkt werden, daß das Erstarrungsbild nichts anzeigt, was eine so zahlreiche Reihe von Verbindungen vermuten ließe. Charpy<sup>1</sup> bemerkt hierzu ganz richtig, daß die gleichmäßige Kristallisation ebensogut erklärt werden kann, wenn man annimmt, Silber und Zinn bilden zusammen eine Verbindung, welche mit dem Silber isomorph ist. Aus den mikroskopischen Untersuchungen von Charpy geht hervor, daß alle Legierungen bis 65% Silber Eutektikum aufweisen. Dies würde der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Sn}$  entsprechen, welche also mit dem Silber homogene Mischkristalle bilden könnte. Zur metallographischen Untersuchung empfiehlt Charpy verdünnte Salzsäure als Ätzmittel.

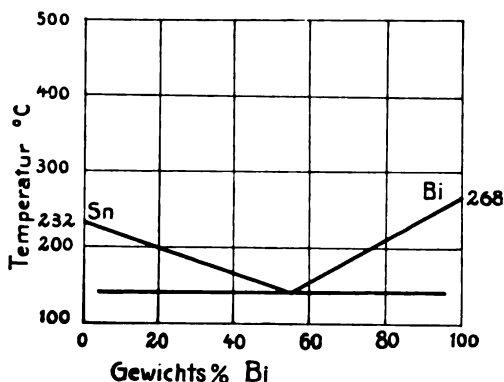


Fig. 55. Erstarrungsbild der Wismut-Zinnlegierungen nach Gautier.

#### Wismut-Zinn.

Das Erstarrungsbild Fig. 55 nach Gautier<sup>2</sup> weist einen eutektischen Punkt bei  $143^\circ\text{C}$  auf. Das Eutektikum ist zusammengesetzt wie folgt: Wismut 55%, Zinn 45%. Die von Charpy<sup>3</sup> ausgeführte mikroskopische Untersuchung gibt entsprechende Resultate: freies Wismut oder freies Zinn umgeben von eutektischer Mischung, je nachdem die Zusammensetzung der Legierung rechts oder links von dem eutektischen Punkte gelegen ist. Als Ätzmittel empfiehlt sich verdünnte Salzsäure.

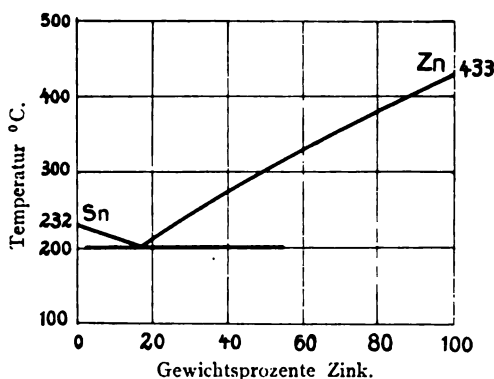


Fig. 56. Erstarrungsbild der Zink-Zinnlegierungen nach Heycock und Neville.

1) Charpy, Étude microscopique des alliages métalliques. Contribution à l'étude des alliages 1901, S. 153.

2) H. Gautier, Recherches sur la fusibilité des alliages métalliques. Bull. Soc. d'Enc. 1896. Sowie: Contr. à l'ét. d. All. S. 133.

3) Charpy, Étude microscopique des alliages métalliques, Bull. Soc. d'Enc. 1897. Sowie: Contr. à l'ét. d. All. S. 157.

## Zink-Zinn.

Fig. 56 zeigt das Erstarrungsbild der Zink-Zinnlegierungen nach den Bestimmungen von Heycock und Neville<sup>1,3</sup>. Zusammensetzung des Eutektikums: Zink 16%, Zinn 84%, eutektische Temperatur 190° C.

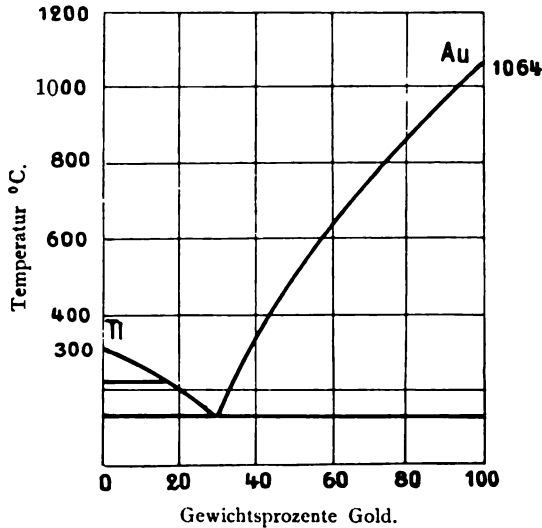


Fig. 57. Erstarrungsbild der Gold-Thalliumlegierungen nach Levin.

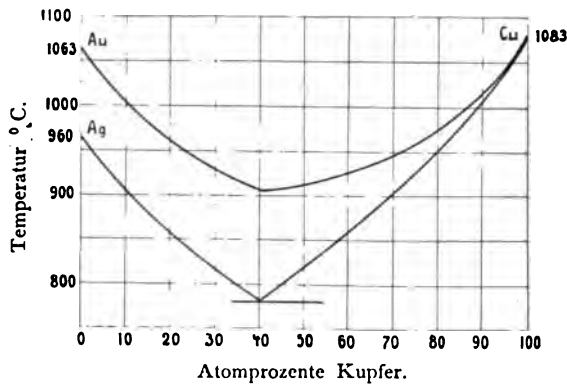


Fig. 58. Erstarrungsbild der Gold-Kupfer- und Silber-Kupferlegierungen nach Roberts-Austen und Kirke-Rose.

Da die eutektische Horizontale nicht weit nach beiden Seiten des eutektischen Punktes beobachtet worden ist, können beide Metalle möglicherweise Mischkristalle bilden, was sich durch ergänzende metallographische Untersuchungen feststellen ließe.

## Gold-Thallium.

In Fig. 57 ist das von Levin<sup>2</sup> aufgestellte Erstarrungsbild der Goldthalliumlegierungen wiedergegeben. Da reines Thallium bei 225° einen Umwandlungspunkt besitzt, läßt sich bei allen Legierungen, welche primär ausgeschiedenes Thallium enthalten, bei dieser Temperatur ein Haltepunkt beobachten, welcher in Fig. 57 durch eine Horizontale im Gebiete der Thalliumkristalle angedeutet ist. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Eisenkohlenstofflegierungen im festen Zustande (s. S. 149).

1) Heycock und Neville, The Freezing Points of Alloys containing Zinc and another Metal. Journal of the chemical Society. (1897.) S. 383.

2) Levin, Über Gold-Thalliumlegierungen. Zeitschr. f. anorg. Chemie Bd. 45. (1905.) S. 31.

3) Heycock und Neville, Journal. Chem. Soc. 65 (1894) S. 31.

## Gold-Kupfer.

Das Erstarrungsbild der Gold-Kupferlegierungen nach den Bestimmungen von Roberts-Austen<sup>1</sup> und Kirke-Rose<sup>2</sup> zeigt Fig. 58. Der eutektische Punkt liegt bei 82 % Gold und 905 ° C.

## Kupfer-Silber.

Dem vorhergehenden durchaus ähnlich ist das Erstarrungsbild der Kupfer-Silberlegierungen, welches ebenfalls in Fig. 58 nach den Bestimmungen von Roberts-Austen und Kirke-Rose eingetragen ist. Bei all diesen Legierungen, welche in der Münztechnik Verwendung finden, scheint bis zu einem gewissen Grade Löslichkeit im festen Zustande vorzuliegen.

3. Beide Komponenten sind teilweise löslich ineinander; die Legierung besteht nach der Erstarrung aus festen Lösungen oder aus mechanischen Gemengen von festen Lösungen.

Nach den theoretischen Entwicklungen von Roozeboom entsprechen diese Legierungen dem Erstarrungstypus V. In dem Zustandsdiagramm Fig. 59 entspricht also  $AC$  der beginnenden Erstarrung, bei welcher sich aus Lösungen von den Zusammensetzungen  $AC$  und  $CB$  Mischkristalle  $AD$  und  $BE$  ausscheiden. Legierungen, welche zwischen  $D$  und  $E$  liegen, scheiden bei  $t^\circ$  ein Eutektikum, bestehend aus Mischkristallen  $D$  und  $E$ , aus.  $DF$  und  $EG$  entsprechen den Konzentrationsänderungen während der weiteren Abkühlung, woraus schließlich die Mischkristalle  $F$  und  $G$  resultieren. In ganz analoger Weise, wie dies bei den Legierungen der Gruppe 2 (siehe S. 51) geschehen ist, läßt sich auch hier der Aufbau des Gefüges feststellen. In Fig. 60 bedeutet  $afih$  den Existenzbereich der homogenen Mischkristalle von wechselnder Zu-

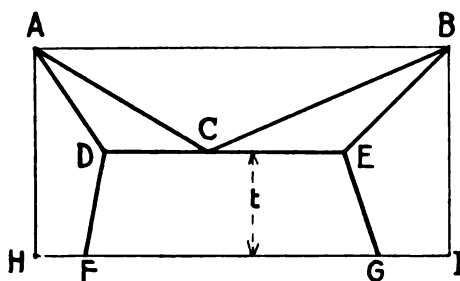


Fig. 59. Erstarrungsbild für den Erstarrungstypus V nach Roozeboom.

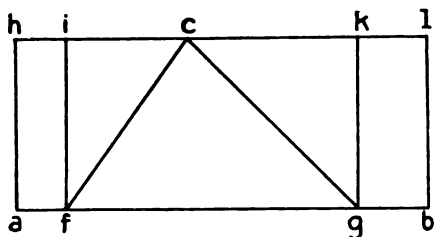


Fig. 60.

1) Roberts-Austen und Osmond, Recherches sur la structure des métaux sa genèse et ses transformations. Contr. à l'ét. d. All. 1901. S. 71.

2) Roberts-Austen und Kirke-Rose, Proc. Royal Soc. 67. (1900.) S. 105.

3) Heycock und Neville, Complete Freezing Point Curves of Binary Alloys. Phil. Trans. Royal. Soc. 189 A. (1897.) S. 69.



sammensetzung. Die zwischen  $f$  und  $g$  gelegenen Legierungen sind ein Gemenge von Grenzkristallen  $F$  oder  $G$  und Eutektikum. Eine Legierung beispielsweise mit 40 %  $B$  besteht aus 70 Teilen Eutektikum und 30 Teilen Grenzkristallen  $F$ .

Die experimentelle Feststellung der Flächenanteile der verschiedenen Konstituenten kann, wie auf S. 53 beschrieben ist, mittels Planimeters erfolgen.

### Aluminium-Zink.

Die von Roland-Gosselin<sup>1</sup> aufgestellte Kurve der beginnenden Erstarrung der Aluminium-Zinklegierungen zeigte, daß dieselben aus zwei sich winkelig schneidenden Ästen bestand. Spätere Versuche von Heycock und Neville<sup>2</sup>, insbesondere Shepherd<sup>3</sup>, ergaben, daß einerseits die

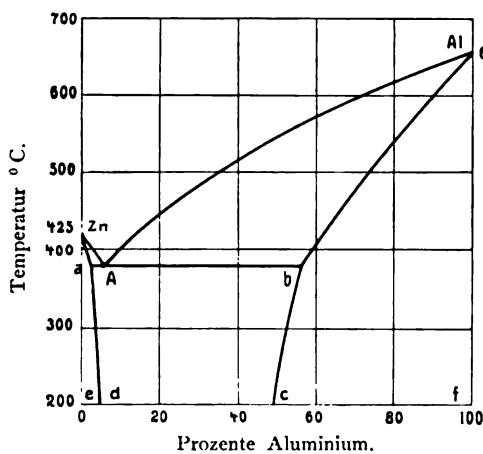


Fig. 61. Erstarrungsbild der Aluminium-Zinklegierungen nach Shepherd.

eutektische Linie bei einem gewissen Aluminiumgehalte verschwindet, andererseits aber auch das Gefüge mancher Aluminiumzinklegierungen durchaus homogen war. Fig. 61 zeigt das nach den Shepherdschen Versuchen wiedergegebene Zustandsdiagramm. Aus demselben geht hervor, daß oberhalb des Linienzuges  $ZnAl$  die Legierungen homogene Flüssigkeiten sind. In dem Bereiche  $Zna$  stehen Mischkristalle von Zusammensetzungen  $Zna$  im Gleichgewicht mit flüssigen

Schmelzen  $ZnA$ . In gleicher Weise koexistieren in dem Bereiche  $AAb$  primäre Aluminiumkristalle  $Abb$  mit den Schmelzen  $AA$ . Bei der Temperatur der Geraden  $aAb$  scheidet sich das eutektische Gemisch der Mischkristalle von der Zusammensetzung  $a$  mit derjenigen Zusammensetzung  $b$  aus. Die Löslichkeit der beiden Metalle ineinander verändert sich etwas mit sinkender Temperatur entsprechend den Linien  $Ad$  und  $bc$ . In den verschiedenen Zustandsfeldern existieren nach Fig. 61 also die folgenden Phasen:

1) H. Gautier, Recherches sur la fusibilité des alliages métalliques. Bull. Soc. d'Enc. pour l'Ind. nat. 1896. Sowie in: Contribution à l'étude des alliages 1901, S. 133.

2) Heycock u. Neville, The Freezing Points of Alloys containing Zinc and another Metal. Journal of the Chemical Society 71 1897, S. 383.

3) E. S. Shepherd, Aluminium-Zinc Alloys. Journal of Physical Chemistry 1905. 9. S. 504, sowie „Metallurgie“ 1905, S. 86.

*Znade*: Mischkristalle Zn (Al),  
*dAbcd*: Mischkristalle Zn (Al) + Al (Zn),  
*cbAlf*: Mischkristalle Al (Zn).

Die mikroskopische Untersuchung der Aluminiumzinklegierungen von Charpy<sup>1</sup> und Shepherd ergeben vollkommene Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Zustandsdiagrammes, indem nur die Legierungen zwischen 4 und 45 % Aluminium aus zwei Bestandteilen aufgebaut sind. Zur Entwicklung der Struktur empfiehlt sich Kalilauge, welche das Aluminium dunkel färbt.

#### Gold-Nickel.

Das nach den Versuchen von Levin<sup>2</sup> in Fig. 62 wiedergegebene Schmelzdiagramm der Gold-Nickellegierungen zeigt, daß beide Metalle Mischkristalle bilden, deren Reihe durch eine Lücke unterbrochen ist. Entsprechend den Roozeboomschen Ansichten würde demnach die Erstarrung wie folgt verlaufen.

Bei Temperaturen der Linie *AuA* beginnen Mischkristalle sich auszuscheiden, deren Zusammensetzung durch eine etwa nach *AuB* (punktiert eingezeichnet) verlaufende Linie angegeben würde. Letztere konnte bisher noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden, ebensowenig wie *NiC*. Dies rührt daher, daß die zuerst abgeschiedenen Mischkristalle sich mit der übrigen Masse zu langsam umsetzen. Das Gleichgewicht wird infolgedessen nicht erreicht. Dementsprechend findet man, daß das Kleingefüge der Mischkristalle nicht homogen, sondern kontinuierlich veränderlich ist. Durch längeres Verweilen bei hoher Temperatur findet ein Ausgleich in der Zusammensetzung der erstarrten Masse statt.

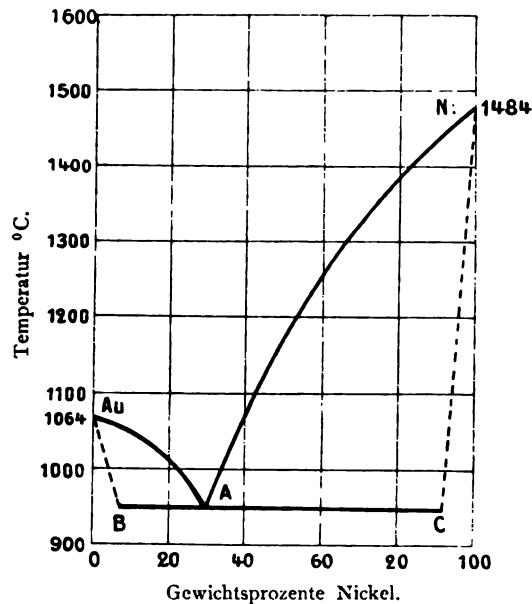


Fig. 62. Erstarrungsbild der Gold-Nickellegierungen nach Levin.

1) Charpy, Étude microscopique des alliages métalliques. Bull. Soc. d'Enc. 1897. Sowie in: Contr. à l'ét. d. All. S. 13.

2) M. Levin, Über Gold-Nickellegierungen. Zeitschrift für anorganische Chemie 1905. 45. S. 238.

## B. Beide Komponenten bilden eine oder mehrere chemische Verbindungen untereinander.

1. Die Verbindungen sind vollkommen unlöslich sowohl in den Komponenten als untereinander.

Damit eine Legierung zweier Komponenten als eine chemische Verbindung angesprochen werden kann, müssen mit Ausnahme eines später zu erörternden Falles folgende Bedingungen erfüllt sein:

- a) Die Legierung muß bei einer bestimmten, während der Dauer des Kristallisierens konstant bleibenden Temperatur vollständig erstarren.
- b) Die Verhältnisse, in welchen die Komponenten vertreten sind, müssen konstante und stöchiometrische, das heißt ganze Vielfache der Atomgewichte sein.
- c) Das Gefüge der erstarrten Legierung darf nur einen Bestandteil aufweisen.

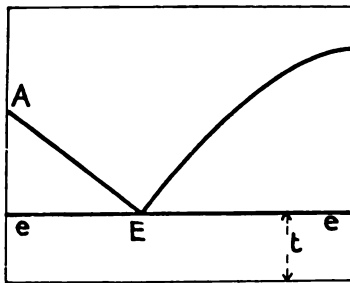


Fig. 63.

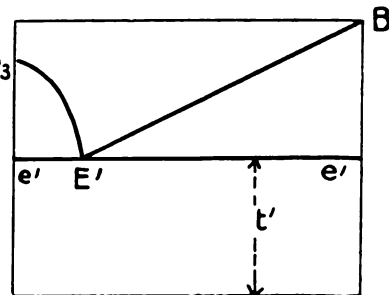


Fig. 64.

Aus den theoretischen Ableitungen der verschiedenen Erstarrungsmöglichkeiten von Roozeboom geht hervor, daß die Systeme zweier Komponenten gewissermaßen zwei Erstarrungspunkte besitzen, einen oberen, welcher der Abscheidung der einen reinen Komponente, einen zweiten, welcher dem Eutektikum entspricht. Nur die eutektische Mischung ist die einzige, welche einen Erstarrungspunkt und konstante Zusammensetzung besitzt. Von den oben gestellten drei Bedingungen erfüllt also die eutektische Lösung nur die erste, nicht aber diejenige der stöchiometrischen Verhältnisse, sowie des homogenen Gefüges; aus diesem Grunde darf man auch nicht, wie dies früher häufig geschehen ist, die eutektischen Legierungen als Verbindungen betrachten.

Die Existenz einer bestimmten Verbindung wird sich trotzdem in dem Erstarrungsbild des Systems kennzeichnen. Man denke sich zwei Komponenten *A* und *B*, welche die bestimmte Verbindung  $A_2B_3$  miteinander eingehen. Die Reihe aller möglichen Legierungen kann in zwei Gruppen eingeteilt werden: diejenigen Legierungen, welche weniger, und diejenigen, welche mehr von dem Bestandteil *B* enthalten als der

reinen Verbindung entspricht. Betrachten wir zunächst die erste dieser beiden Gruppen. Ihr Erstarrungsbild kann z. B. das in Fig. 63 dargestellte Aussehen haben:  $A$  entspricht dem Schmelzpunkte der einen reinen Komponente  $A$ ; derselbe wird durch Zusatz von  $A_2B_3$  herabgedrückt bis zur eutektischen Temperatur  $E$ .  $A_2B_3$  ist der Schmelzpunkt von  $A_2B_3$ , welcher seinerseits durch die Gegenwart von  $A$  ebenfalls bis  $E$  erniedrigt wird.  $eEe$  endlich ist die Linie eines Eutektikums  $A, A_2B_3$ . Auf eine ähnliche Weise kann das Erstarrungsbild der zweiten Gruppe konstruiert werden (Fig. 64). Hier entsteht ein Eutektikum  $B, A_2B_3$ , welches bei der Temperatur  $t'$  erstarrt. Setzt man nun diese beiden Erstarrungsbilder Fig. 63 und 64 zu einem einzigen zusammen, so erhält man das Gesamterstarrungsbild des Systemes  $A, B$  in Fig. 65. Hierin bedeuten also:

$AE$	Abscheidung der reinen Komponente $A$ .
$EA_2B_3E'$	„ „ „ Verbindung $A_2B_3$ ,
$E'B$	„ „ „ Komponente $B$ ,
$ee$	„ des Eutektikums $A, A_2B_3$ ,
$e'e'$	„ „ „ „ $B, A_2B_3$ .

Fig. 66 zeigt die Anteile dieser verschiedenen Bestandteile an dem Gefügebau. Hiernach bestehen die Legierungen:

Zwischen $A$ und $B$	aus reiner Komponente $A$ und Eutektikum $A, A_2B_3$ ;
„ $B$ „ $C$	„ Verbindung $A_2B_3$ und Eutektikum $A, A_2B_3$ ;
„ $C$ „ $D$	„ Verbindung $A_2B_3$ und Eutektikum $B, A_2B_3$ ;
„ $D$ „ $E$	„ Komponente $B$ und Eutektikum $B, A_2B_3$ .

Bei der experimentellen Feststellung solcher Erstarrungsbilder stößt man nun häufig auf Schwierigkeiten, welche einer sicheren Feststellung einzelner Punkte entgegenstehen. Es ist ein Verdienst Tammanns<sup>1</sup>, durch Einführung gewisser Beobachtungsmethoden diesen Schwierigkeiten zu begegnen.

Nach Fig. 66 enthalten die Legierungen zwischen  $a$  und  $b$  wachsende Mengen Eutektikum. Da man annehmen muß, daß die bei der Erstarrung entwickelten Wärmemengen den ausgeschiedenen Gewichtsmengen Eutektikum proportional sind, wird auch die Zeit, während welcher die Temperatur konstant auf der eutektischen verweilt, diesen Gewichtsmengen proportional sein. Bei den Zusammensetzungen  $a, c$  und  $e$  ist die Menge von ausgeschiedenem Eutektikum gleich Null. Die Abkühlungskurve dieser Legierungen wird also keinen eutektischen Punkt aufweisen. Bei der Zusammensetzung  $b$  und  $d$  hingegen wird die Dauer des Haltepunktes zwei Maxima aufweisen. In Fig. 65 stellen die zu  $ee$

<sup>1</sup>) G. Tammann, Über die Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse. Ztschrft. f. anorganische Chemie Bd. 37. 1903. S. 302.

und  $e'e'$  senkrechten Geraden die Zeiten dar, während welcher die Temperatur auf den eutektischen Temperaturen  $t$  und  $t'$  bleibt. Man wird also in diesem Falle aus dem Verschwinden des eutektischen Haltepunktes bei  $e$  (Fig. 65) auf die Existenz einer chemischen Verbindung schließen können.

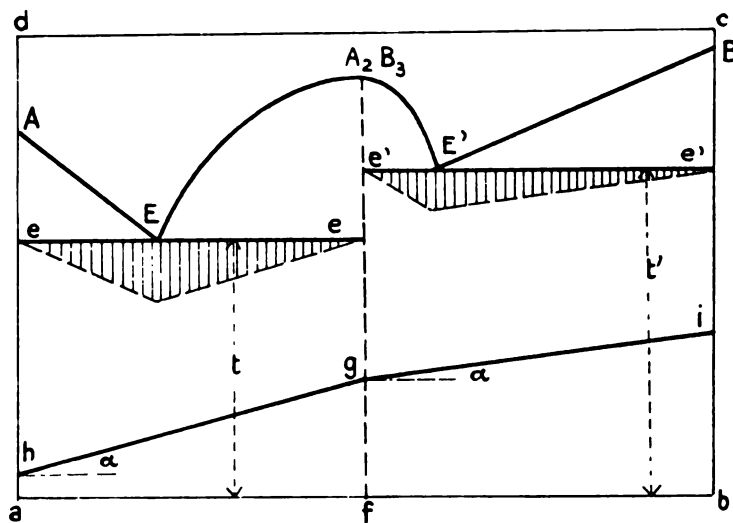


Fig. 65.

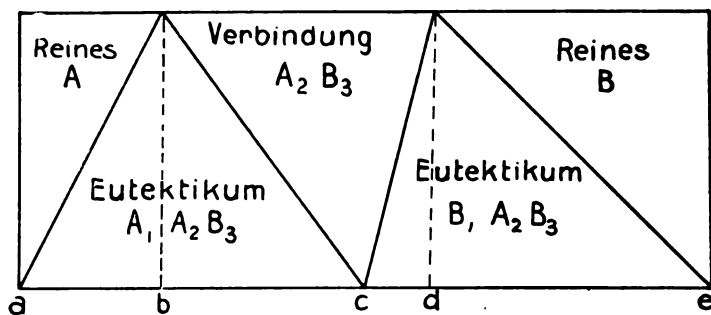


Fig. 66.

Die Feststellung des Punktes  $A_2B_3$  kann auch durch Bestimmung des spezifischen Volumens der verschiedenen Legierungen geschehen. Tammann<sup>1</sup> leitet letzteres, wie folgt ab:

$v$  sei das Volumen einer Legierung zweier Bestandteile  $M, N$ ,

$v_1$  das spezifische Volumen des Bestandteiles  $A$ ,

$v_2$  " " " " " "  $B$ ,

$x$  die Menge des Stoffes  $A$ ,

1) S. S. 63.

$y$  die Menge des Stoffes  $B$ .

$v$  das spezifische Volumen der Legierung, so wird  $v(x + y) = xv_1 + yv_2$ . Daraus

$$v = v_1 + (v_2 - v_1) \frac{y}{y + x} \dots \dots \dots (1).$$

Das Verhältnis  $\frac{y}{x + y} = \frac{\text{Menge des Stoffes } B}{\text{Gesamtmenge der Legierung}} = \text{Konzentration} = C$ , dies gibt für Gleichung (1)

$$v = v_1 + (v_2 - v_1) C \dots \dots \dots (1')$$

d. h. das spezifische Volumen der Legierung ist eine lineare Funktion der Konzentration.

Besteht also die Legierung aus den beiden Bestandteilen  $A$  und  $A_2B_3$ , so wird das spezifische Volumen durch eine gerade Linie  $hg$  dargestellt; dies ist bei allen Legierungen zwischen  $a$  und  $f$  der Fall. Zwischen  $f$  und  $g$  bestehen die Legierungen aus den Komponenten  $A_2B_3$  und  $B$ ; die spezifischen Volumina dieser Legierungen ist ebenfalls eine gerade Linie  $gi$ . Die Neigungen der beiden Linien  $hg$  und  $gi$  zur Abszisse sind verschieden, da sie von  $v_2$  und  $v_1$  und  $v$  abhängig sind.

Genau dieselben Überlegungen finden statt, wenn statt des einen Maximums  $A_2B_3$  mehrere solcher auftreten, d. h. wenn mehrere Verbindungen zwischen beiden Komponenten bestehen. Ein Beispiel für diesen Fall bieten die Zinn-Natriumlegierungen.<sup>1</sup> Um von einem gegebenen System einen raschen Überblick über den Aufbau der verschiedenen Legierungen zu erhalten, pflegt man das Zustandsdiagramm des Systemes aufzustellen. Man versteht hierunter ein durch Linien in einzelne Gebiete geteiltes Bild, von welchen ein jedes eine bestimmte Gruppe von Phasen enthält. Die obere Begrenzungslinie eines solchen Zustandsdiagrammes wird in allen Fällen die Kurve der beginnenden Erstarrung sein, da zu der einen Phase, flüssige Schmelze, eine zweite, feste Kristalle, hinzutreten beginnt (z. B. Fig. 61, S. 60).

### Blei-Magnesium.

In Fig. 67 ist das von Grube<sup>2</sup> aufgestellte Zustandsdiagramm der Blei-Magnesiumlegierungen wiedergegeben. Aus demselben geht hervor, daß beide Metalle eine dem Maximum  $C$  entsprechende chemische Verbindung von der Formel  $PbMg_2$  miteinander eingehen. Die den einzelnen Zustandsfeldern entsprechenden Phasen sind in dem Diagramm eingetragen.

1) S. S. 71.

2) G. Grube, Über Magnesium-Bleilegierungen. Zeitschrift f. anorg. Chemie 1905, Bd. 44, S. 117.

Die ebenfalls von Grube durchgeführte metallographische Untersuchung der Blei-Magnesiumlegierungen ergab vollkommene Überein-

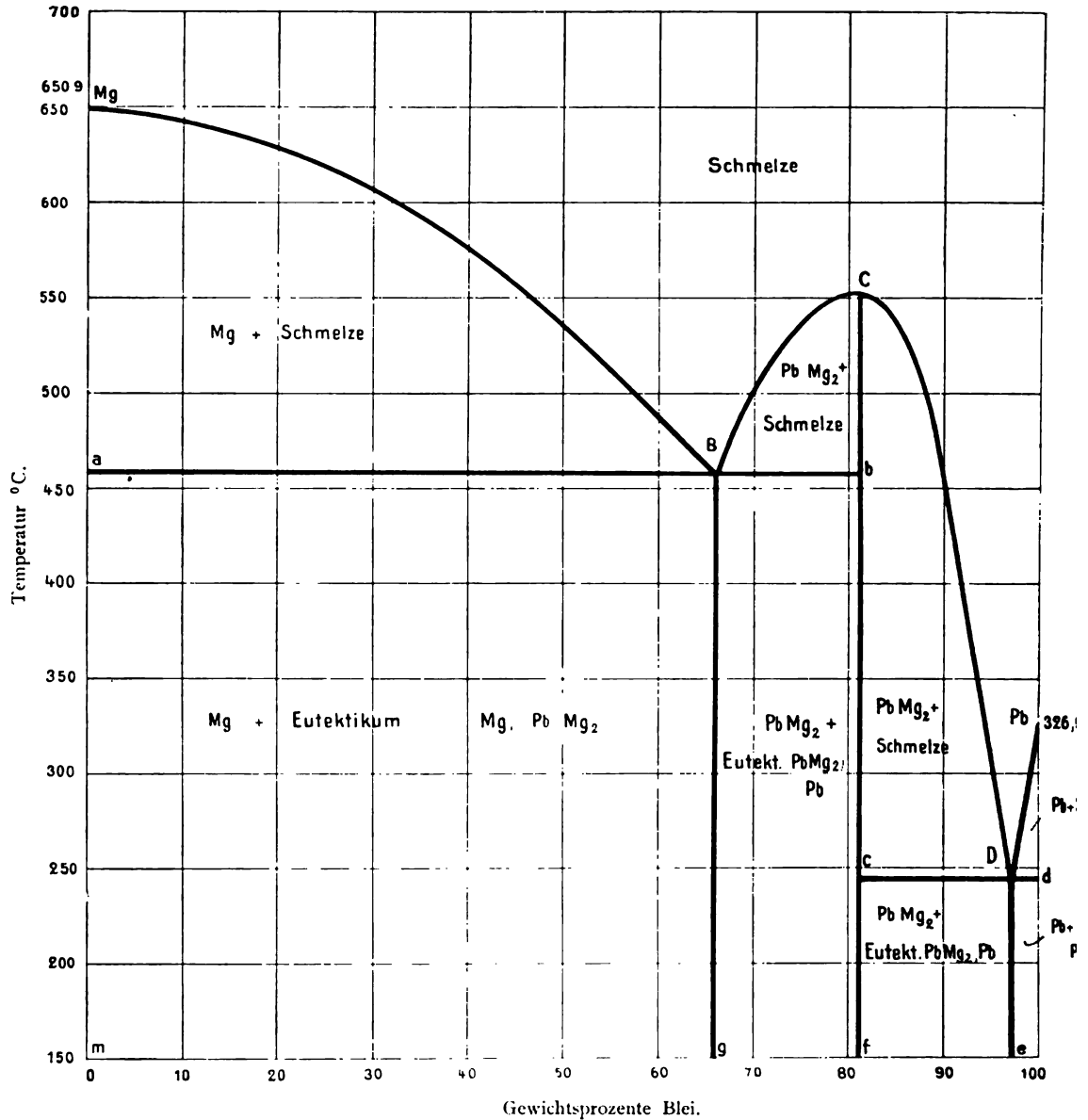


Fig. 67. Zustandsdiagramm der Blei-Magnesiumlegierungen nach Grube.

stimmung mit dem Zustandsdiagramm Fig. 67. Zum Sichtbarmachen des Gefüges genügt einfaches Aussetzen in feuchter Luft, welche die geschliffenen Flächen sofort angreift.

## Magnesium - Zinn.

Ein vollständiges Zustandsdiagramm der Magnesium-Zinnlegierungen wurde von G. Grube<sup>1</sup> entworfen.

In dem Diagramm Fig. 67 a bedeutet  $MgABC Sn$  die Kurve der beginnenden Erstarrung, welche in  $A$  und  $C$  zwei eutektische Punkte, in  $B$  ein der Verbindung  $SnMg_2$  entsprechendes Maximum besitzt. Der Ast  $MgA$  gibt die Temperaturen an, bei welchen Magnesiumkristalle beginnen auszuschneiden,  $ABC$  entspricht der primären Bildung von  $SnMg_2$ -Kristallen,  $C Sn$  endlich derjenigen freien Zinns.

Demnach enthalten die verschiedenen Felder der Fig. 67 a folgende Phasen:

I. Bereich oberhalb  $MgABC Sn$ : Homogene flüssige Legierung.

II.  $MgAd$ : Primäre Mg-Kristalle + Schmelze.

$ABe$ ,  $iBC$ : Primäre  $SnMg_2$ -Kristalle + Schmelze.  $C Snk$ : Primäre Sn-Kristalle + Schmelze.

III.  $dAgf$ : Primäre Mg-Kristalle + Eutektikum  $A$  (61% Al, 39% Sn).  $gAeh$ : Primäre  $MgSn_2$ -Kristalle + Eutektikum  $A$ .  $iClh$ : Primäre  $MgSn_2$ -Kristalle + Eutektikum  $C$ .  $Ckml$ : Primäre Sn-Kristalle + Eutektikum  $C$ .

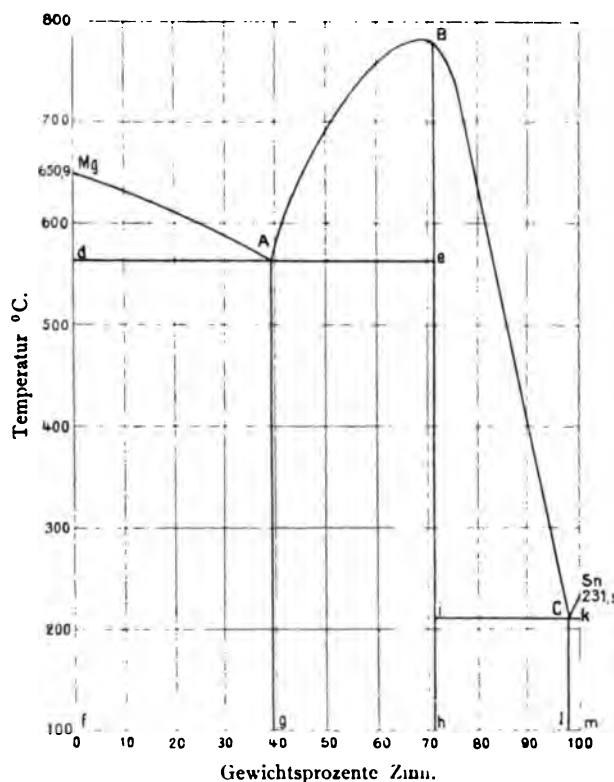


Fig. 67 a. Zustandsdiagramm der Magnesium-Zinnlegierungen nach Grube.

## Nickel - Zinn.

Zinn und Nickel bilden zusammen die Verbindung  $Ni_3Sn_2$ , wie aus dem Erstarrungsbild Fig. 68 nach Gautiers<sup>2</sup> Bestimmungen hervorgeht. Die beiden eutektischen Gemische erstarren bei 231 und 1160°C. Sie enthalten 0,01% und 70% Nickel. Die Legierungen mit wenig Zinn sind

1) G. Grube, Über die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Thallium. Zeitschrift f. anorg. Chemie 1905, Bd. 46, S. 76.

2) S. S. 53, Fußnote 1.



erheblich härter als das reine Nickel. Charpy<sup>1</sup> hat die mikroskopische Untersuchung der Reihe durchgeführt und festgestellt, daß bis ca. 35% Ni wachsende Mengen eines harten, kristallinen Bestandteils der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  auftreten.

### Antimon-Zink.

Ein Beispiel für das Auftreten mehrerer Verbindungen zwischen zwei Metallen und der entsprechenden Maxima in der Kurve der be-

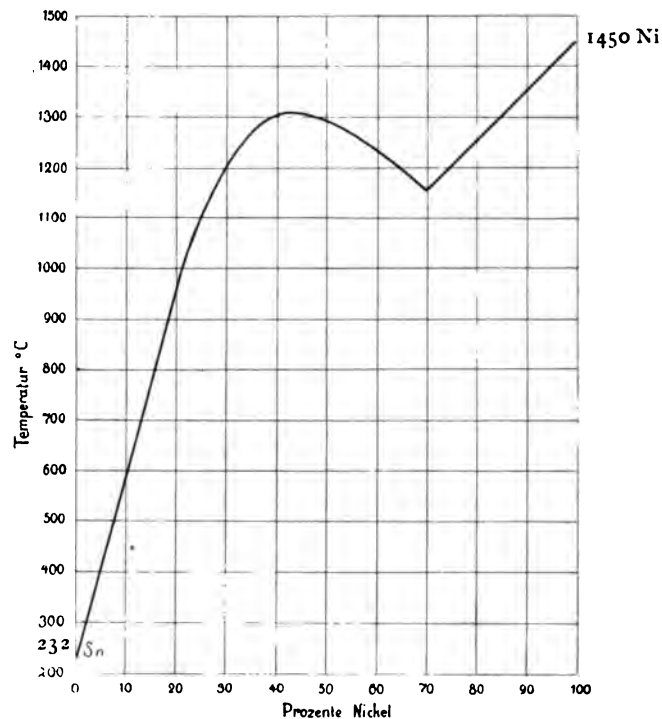


Fig. 68. Erstarrungsbild der Nickel-Zinnlegierungen nach Gautier.

ginnenden Erstarrung bieten die Legierungen des Antimons mit dem Zink. Die erste Bestimmung dieser Kurve von Roland-Gosselin<sup>2</sup> (Fig. 69) ließ allerdings nur ein solches Maximum erkennen, doch ergaben spätere Versuche von Mönkemeyer<sup>3</sup> das in Fig. 70 wiedergegebene Zustands-

1) S. S. 53, Fußnote 3.

2) Gautier, Recherches sur la fusibilité des alliages métalliques. Contributions à l'étude des alliages 1901, S. 101.

3) Mönkemeyer, Über Zink-Antimonlegierungen. Zeitschrift f. anorg. Chemie 1905. Bd. 43, S. 182.

diagramm. Aus den früheren Beispielen<sup>1</sup> ergibt sich ohne weiteres die Erklärung der Fig. 70. Es bedeuten:

*ZnA*: Abscheidung von Zink.

*ABC*: Abscheidung von  $Zn_8Sb_2$ .

*CDE*: Abscheidung von  $Zn_3Sb$ .

*ESb*: Abscheidung von Antimon.

Bei den Temperaturen *A*, *C*, *E* erstarren die eutektischen Gemische:

$Zn, Zn_3Sb_2$

$Zn_3Sb_2, ZnSb$  und

$Sb, ZnSb$

und dementsprechend sind die verschiedenen Antimon - Zinklegierungen wie folgt zusammengesetzt:

Zwischen *n* und *m*:

$Zn + \text{Eutektikum } A$ .

Zwischen *m* und *o*:

$Zn_3Sb_2 + \text{Eutektikum } A$ .

Zwischen *o* und *p*:

$Zn_3Sb_2 + \text{Eutektikum } C$ .

Zwischen *p* und *q*:

$ZnSb + \text{Eutektikum } C$ .

Zwischen *q* und *r*:

$ZnSb + \text{Eutektikum } E$ .

Zwischen *r* und *s*:

$Sb + \text{Eutektikum } E$ .

Tellur - Wismut.

Fig. 71 gibt das von Mönkemeyer<sup>2</sup> aufgestellte Zustandsdiagramm

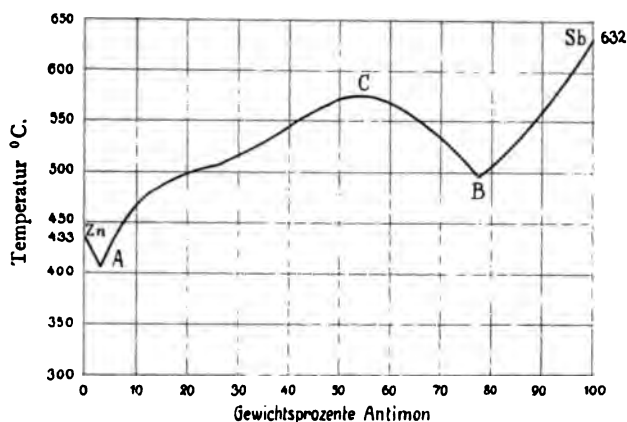


Fig. 69. Kurve beginnender Erstarrung der Antimon-Zinklegierungen nach Roland-Gosselin.

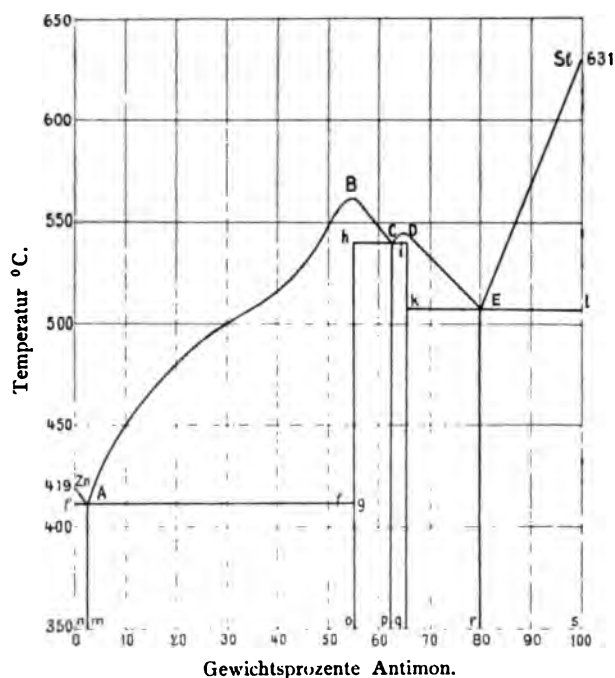


Fig. 70. Zustandsdiagramm der Antimon-Zinklegierungen nach Mönkemeyer.

1) Heycock und Neville, The freezing Points of alloys containing Zinc and another Metal. Journal of the chem. Soc. 1897, 71. I., S. 394.

2) Mönkemeyer, Über Tellur-Wismut. Zeitschrift f. anorg. Chemie, Bd. 46, S. 415, 1905.

der Tellur-Wismutlegierungen wieder. Dasselbe zeigt den Erstarrungstypus der Fig. 65 in seiner einfachsten Form.

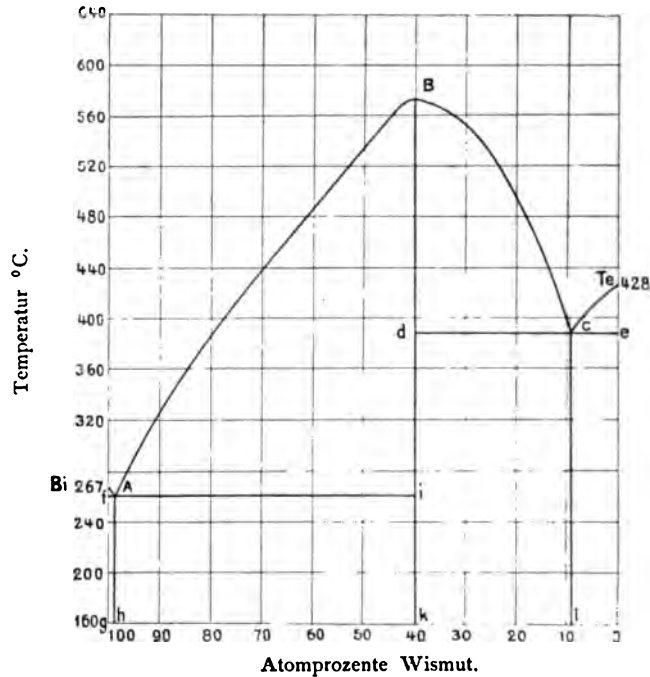


Fig. 71. Zustandsdiagramm der Tellur-Wismutlegierungen nach Mönkemeyer.

Folgende Tabelle gibt die den verschiedenen Feldern entsprechenden Phasen an:

Oberhalb $BiABCe$	Schmelze;
$BiAf$	$Bi$ + Schmelze;
$ABi$	$Bi_2Te_3$ + Schmelze;
$BCd$	$Bi_2Te_3$ + Schmelze;
$CTe$	$Te$ + Schmelze;
$fAhg$	$Te$ + Eutektikum $A$ ( $Bi$ , $Bi_2Te_3$ );
$hAik$	$Bi_2Te_3$ + Eutektikum $A$ ;
$kdCl$	$Bi_2Te_3$ + Eutektikum $C$ ( $Bi_2Te_3$ , $Te$ );
$lcco$	$Te$ + Eutektikum $C$ .

#### Natrium-Zinn.

Das von Mathewson<sup>1</sup> aufgestellte Zustandsdiagramm der Natrium-Zinnlegierungen ist in Fig. 72 wiedergegeben. Da in demselben eine Reihe von Beispielen für verschiedene interessante Erscheinungen bei

<sup>1</sup>) C. H. Mathewson. — Über die Verbindungen von Natrium mit Zinn. Zeitschrift f. anorg. Chemie 46, S. 94 (1905).

der Erstarrung und Umwandlung von Legierungen auftreten, soll es im folgenden etwas eingehender besprochen werden.

Die Linie  $NaBCDEFGHSn$  gibt die Temperaturen der beginnenden Erstarrung an. Bei  $C$  und  $F$  treten 2 Maxima auf, entsprechend den Verbindungen  $Na_2Sn$  und  $NaSn$ . Ferner besitzt die Kurve der beginnenden Erstarrung in den Punkten  $B$ ,  $E$  und  $G$  Knicke, welche den drei verdeckten Maxima<sup>1</sup> der Verbindungen  $Na_4Sn$ ,  $Na_4Sn_3$  und  $NaSn_2$  entsprechen. Um das Zustandsdiagramm besser zu veranschaulichen, sollen im folgenden einige charakteristische Legierungen her-

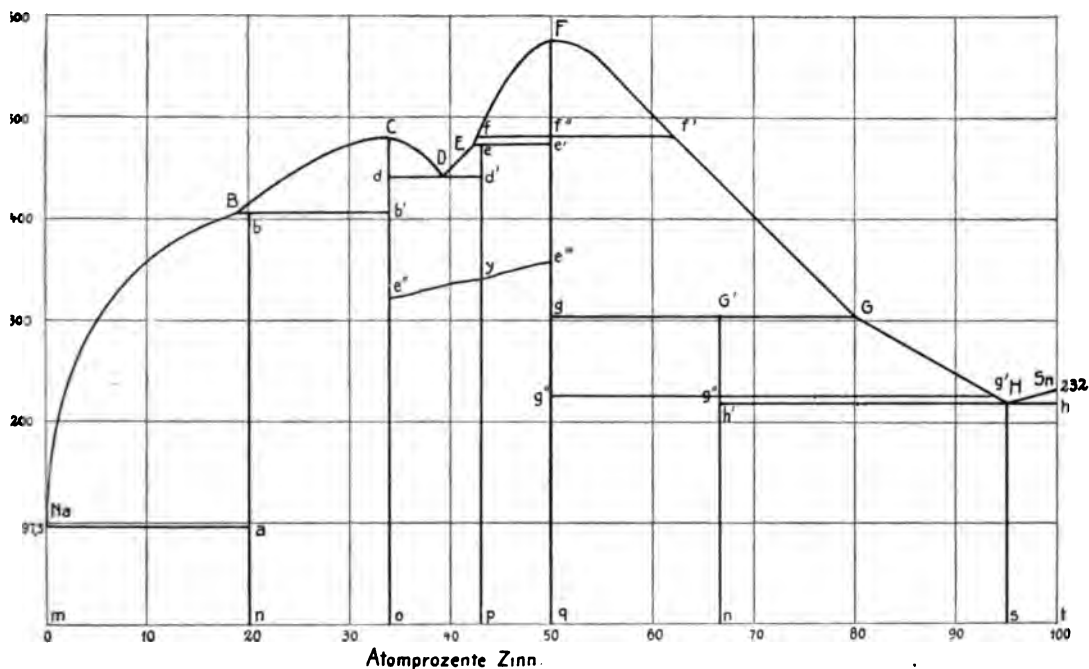


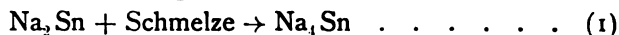
Fig. 72. Zustandsdiagramm der Natrium-Zinnlegierungen nach Mathewson.

ausgegriffen und deren Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen beschrieben werden.

Reines Natrium schmilzt bei  $97,5^{\circ}C$ . Durch Zusatz geringer Mengen Zinn wird sein Erstarrungspunkt nur unwesentlich herabgedrückt, so daß der erste, dem Eutektikum  $Na - Na_4Sn$  entsprechende eutektische Punkt praktisch mit  $Na$  zusammenfällt. Weiterer Zusatz von Zinn erhöht die Temperatur der beginnenden Erstarrung. Alle Legierungen zwischen  $Na$  und  $B$  beginnen auf der Linie  $NaB$  Kristalle von  $Na_4Sn$  auszuscheiden. Die Erstarrung endet bei der Temperatur der horizontalen Linie  $Na-a$  unter Bildung eines Eutektikums, bestehend aus  $Na$  und  $Na_4Sn$ .

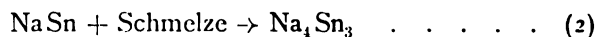
1) S. S. 73.

Eine Schmelze, welche genau der Zusammensetzung  $\text{Na}_4\text{Sn}$  entspricht, erstarrt wie folgt. Bei einer auf dem Aste  $BC$  gelegenen Temperatur scheiden sich Kristalle der Verbindung  $\text{Na}_2\text{Sn}$  aus. Auf der Linie  $Bb$  angelangt, setzen sich diese mit der noch flüssigen Mutterlauge um nach der Gleichung:



Da vorausgesetzt worden war, daß die ursprüngliche Schmelze die Zusammensetzung  $\text{Na}_4\text{Sn}$  besaß, wird durch diese Reaktion der ganze Rest der Mutterlauge verbraucht. Ist weniger Zinn in der Schmelze enthalten, als der Verbindung  $\text{Na}_4\text{Sn}$  entspricht, so bleibt nach der Reaktion (1) etwas Mutterlauge übrig, welche alsdann bei  $Naa$  zu Eutektikum erstarrt. Bei höheren Zinngehalten dagegen ist bei der Reaktion (1) die Verbindung  $\text{Na}_2\text{Sn}$  im Überschuß, infolgedessen wird die Mutterlauge ganz verbraucht, und unterhalb  $Bbb'$  besteht die Masse aus einem Gemenge von  $\text{Na}_2\text{Sn}$ - und  $\text{Na}_4\text{Sn}$ -Kristallen. Die Legierung von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Sn}$  erstarrt bei der Temperatur  $C$  vollständig zu homogenen Kristallen; auf der Abkühlungskurve findet sich demnach bei dieser Temperatur ein längeres horizontales Stück. Die den Linien  $Bbb'$  und  $Naa$  entsprechenden Haltepunkte sind vollständig verschwunden. Ist die vorhandene Zinnmenge größer als der Verbindung  $C$ , geringer als der Legierung  $D$  entspricht, so scheiden sich längs  $CD$  primäre Kristalle von  $\text{Na}_2\text{Sn}$  aus, während auf der eutektischen Linie  $dDd'$  ein inniges Gemisch von  $\text{Na}_2\text{Sn}$  und  $\text{Na}_4\text{Sn}_3$  zur Erstarrung gelangt.  $DE$  entspricht der primären Kristallisation von  $\text{Na}_4\text{Sn}_3$ . Letztere Verbindung besitzt nun bei der Temperatur  $\gamma$  einen Umwandlungspunkt. Die Kristalle von  $\beta \text{Na}_4\text{Sn}_3$  gehen unter Volumvermehrung in  $\alpha \text{Na}_4\text{Sn}_3$ -Kristalle über, und zwar ist bei den zinnreicheren Legierungen diese Volumvermehrung so erheblich, daß das Glasgefäß, welches dieselben umschließt, zersprengt wird. Es müssen daher alle Legierungen, welche die Verbindung  $\text{Na}_4\text{Sn}_3$  enthalten, in der Nähe von  $\gamma$  denselben Umwandlungspunkt aufweisen, was durch die Linie  $e''e'''$  angedeutet ist. Die geneigte Lage derselben ist möglicherweise durch innere Spannungen und hierdurch entstehende Erniedrigungen des Umwandlungspunktes zu erklären.

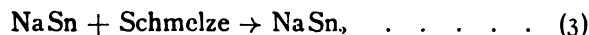
Da auch die Verbindung  $\text{Na}_4\text{Sn}_3$  unterhalb ihrer Schmelztemperatur in Flüssigkeit und eine Kristallart von der Formel  $\text{NaSn}$  zerfällt, wiederholen sich hier dieselben Vorgänge wie bei der Bildung von  $\text{Na}_4\text{Sn}$ , d. h. bei der Temperatur der Horizontalen  $Eee'$  findet folgende Reaktion statt:



Eine zwischen  $E$  und  $F$  gelegene Legierung wird also erstarren wie folgt: Auf dem Aste  $EF$  scheiden sich primäre Kristalle von  $\beta \text{NaSn}$  aus. Diese besitzen auf  $ff'f''$  einen Umwandlungspunkt, bei welchem

sie in die  $\alpha$ -Modifikation übergeführt werden. Diese  $\alpha$  NaSn-Kristalle endlich setzen sich bei  $Fee'$  nach Gleichung (2) um. Die hieraus entstandene Verbindung  $\beta$  Na<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub> geht bei  $e''e'''$  in die  $\alpha$ -Modifikation über.

Auch die Verbindung NaSn<sub>2</sub> gelangt primär nur nach  $GH$  zur Abscheidung.  $G'G'g$  gibt die Temperatur an, bei welcher aus Kristallen NaSn und Schmelze die Verbindung NaSn<sub>2</sub> entsteht und zwar nach folgender Gleichung:



NaSn<sub>2</sub> wandelt sich nach  $g'''g''g'$  in eine allotrope Form um.  $H'Sn$  endlich entspricht der primären Ausscheidung von Zinn,  $h'h$  derjenigen von Eutektikum NaSn<sub>2</sub>, Sn.

Nicht immer jedoch ist es möglich, aus der Zusammensetzung der kritischen Punkte einer Anzahl von Legierungen auf die Existenz einer Verbindung zu schließen. Dies ist namentlich dann schwierig, wenn diese Verbindung sich zersetzt, bevor sie schmilzt; doch gelingt es in den meisten Fällen, durch geeignete Interpretierung der Erscheinungen bei der Abkühlung und durch die metallographische Untersuchung zu einer Formel der Verbindung zu gelangen, wie dies Tammann<sup>1</sup> in sinnreicher Weise gezeigt hat.

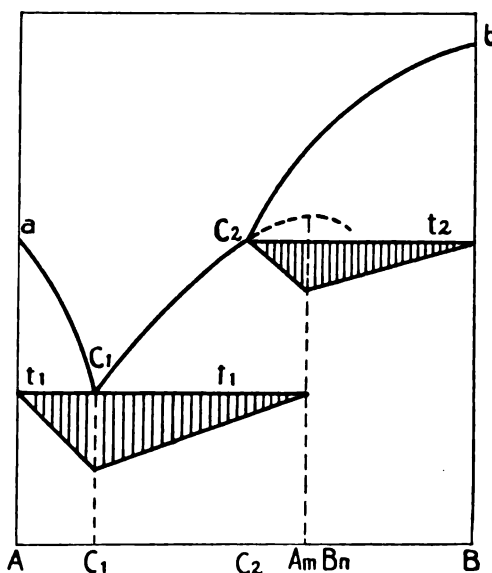


Fig. 73. Zusammensetzung.

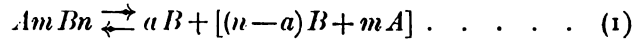
Fig. 73 zeigt das Erstarrungsbild des Systems  $A, B$ . Hierin bedeuten:

- $a c_1$  Abscheidung der Komponente  $A$ ,
- $c_1 c_2$  Abscheidung der Verbindung  $AmBn$ ,
- $c_2 b$  Abscheidung der Komponente  $B$ ,
- $t_1 t_1$  Abscheidung des Eutektikums  $A, AmBn$ ,
- $t_2$  Bildung von  $AmB$  resp. Abscheidung von Eutektikum  $AmBn, B$ .

Beide Körper  $A$  und  $B$  mögen die Verbindung  $AmBn$  miteinander eingehen. Diese letztere soll jedoch nur unterhalb der Temperatur  $t_2$ ,

1) G. Tammann, Über die Anwendung der thermischen Analyse in abnormen Fällen. Zeitschrift f. anorg. Chemie 1905. Bd. 45, S. 24.

welche niedriger als ihr Schmelzpunkt ist, beständig sein, das heißt: erhitzt man die reine Verbindung, so wird sie nicht zu einer homogenen Flüssigkeit schmelzen, sondern zerfällt bei der Temperatur  $t_2$  nach der Gleichung:



in Kristalle des Stoffes  $B$  und eine Schmelze  $(n-a)B + mA$ . Umgekehrt, läßt man das System  $aB + [(n-a)B + mA]$  abkühlen, so reagieren dessen einzelne Bestandteile bei  $t_2^0$  aufeinander, und Reaktion (1) geht von rechts nach links vor sich.

Es soll zunächst angenommen werden, diese Reaktion verlaufe vollständig.

Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen  $C_2$  und  $AmBn$  liegt, werden wie folgt erstarren: Bei einer durch  $C_2b$  gegebenen Temperatur beginnen sich Kristalle von  $B$  auszuscheiden, wodurch die Schmelze ärmer an  $B$  wird. Ist die Zusammensetzung  $C_2$  und damit gleichzeitig die Temperatur  $t_2$  erreicht, so geht Reaktion (1) von rechts nach links vor sich, das heißt: es bilden sich aus den schon ausgeschiedenen  $B$ -Kristallen und der noch flüssigen Schmelze Kristalle von  $AmBn$ . Offenbar ist die Menge der auf diese Weise entstandenen  $AmBn$ -Kristalle am größten, wenn die ursprüngliche Lösung gerade die Zusammensetzung  $AmBn$  besaß.

Durch Beobachtung der Dauer des eutektischen Haltepunktes bei  $t_1$  kann man den Punkt  $AmBn$  feststellen. Bei der Schmelze von der Zusammensetzung  $C_1$  wird die Dauer des Haltepunktes bei  $t_1^0$  ein Maximum aufweisen, während bei  $A$  und  $AmBn$  das Eutektikum, und mit diesem der Haltepunkt verschwindet. Trägt man senkrecht zu den Linien  $t_1$  und  $t_2$  die jeweilige Dauer des eutektischen Haltepunktes auf, so müssen Maximum von  $t_2$  mit dem Nullpunkt von  $t_1$  übereinstimmen.

Letzteres ist jedoch nicht immer der Fall, da die Reaktion (1) unter Umständen unvollständig verlaufen kann. Der Vorgang kann sich nämlich auf verschiedene Weise abspielen: 1. Es können sich aus der bei  $t_2$  noch flüssigen Schmelze Kristalle von  $AmBn$  ausscheiden, während gleichzeitig die bereits ausgeschiedenen  $B$ -Kristalle sich darin auflösen. In diesem Falle würde die Vollständigkeit der Reaktion am sichersten erreicht werden. 2. Der in der Schmelze  $C_2$  enthaltene Stoff  $A$  kann in die ausgeschiedenen  $B$ -Kristalle hinein diffundieren. In beiden Fällen ist es nun möglich, daß sich um die  $B$ -Kristalle Hüllen bilden, welche die Berührung von  $B$  mit der flüssigen Schmelze aufheben. Die umhüllten Kristalle werden infolgedessen der Reaktion (1) entzogen. Diese wird also weniger lange dauern, dafür wird aber bei  $t_1$  ein Haltepunkt erscheinen, da sich die Konzentration der Schmelze durch die Entziehung der  $B$ -Kristalle nach links verschoben hat. Den unregelmäßigen Verlauf wird man jedoch beim Studium der Struktur nach-

weisen können, da das Gefüge drei Kristallarten enthält statt der normalen zwei. Wie man einen solchen abnormen Verlauf der Kristallisation verhindern kann, muß von Fall zu Fall entschieden werden. Sehr häufig gelingt es, die Wirkungen derselben dadurch aufzuheben, daß man die erstarrte Masse pulverisiert und entsprechend lange erhitzt.

Vielfach sind Legierungen mit bestimmten Verbindungen der chemischen Analyse zugänglich, indem gewisse Reagentien ohne Einwirkung auf die Verbindung bleiben, während die übrige Masse angegriffen resp. gelöst wird. Die nunmehr isolierte Verbindung läßt sich nach sorgfältiger Reinigung auf ihre chemische Formel hin untersuchen.

Um also in Legierungen bestimmte chemische Verbindungen festzustellen, stehen uns folgende Mittel zur Verfügung:

1. Das Aussehen des Erstarrungsbildes; bestimmten Verbindungen entsprechen Maxima in der Kurve der beginnenden Erstarrung. Wird dieses Maximum durch irgendwelche Nebenreaktionen verdeckt, so kann man seine Lage feststellen, entweder durch graphische Extrapolation des Kurvenstückes, durch Interpolation des Maximums des Umwandlungspunktes oder durch Feststellung des Punktes, wo die eutektischen Haltepunkte verschwinden.
2. Die Feststellung der spezifischen Volumina der ganzen Reihe. Dieselben werden durch eine gebrochene Linie dargestellt, in welcher jeder Knickpunkt einer bestimmten Verbindung entspricht.
3. Die chemische Analyse.

#### Blei-Gold.

Das erste vollständige Schmelzdiagramm, welches von Vogel<sup>1</sup> ausgearbeitet wurde, ist in Fig. 74 wiedergegeben. Aus demselben geht hervor, daß die Kurve der beginnenden Erstarrung *AuBCDPb* zwei verdeckte Maxima besitzt, welche den Verbindungen  $Au_2Pb$  und  $AuPb_2$  entsprechen. Letztere besitzt bei  $211^{\circ}$  einen Umwandlungspunkt; die Erstarrungs- und Erkaltungsvorgänge der Reihe werden also wie folgt verlaufen:

Auf der Linie *AuB* Abscheidung von reinem Au; auf *BC* Abscheidung von  $Au_2Pb$ ; auf *CD* Abscheidung von  $AuPb_2$ ; auf *DPb* Abscheidung von reinem Blei.

Die reinen Verbindungen  $Au_2Pb$  und  $AuPb_2$  schmelzen beim Erwärmen nicht zu homogenen Flüssigkeiten, sondern zerlegen sich in eine Kristallart und eine Schmelze. Beim Abkühlen einer geschmolzenen Legierung von der Zusammensetzung  $Au_2Pb$  gelangt zuerst reines Gold zur Abscheidung. Ist die Temperatur auf *OB* gesunken, so setzt sich

1) R. Vogel, Über Gold-Bleilegierungen. Zeitschr. f. anorg. Chemie 1905, Bd. 45, S. 11.



das bereits ausgeschiedene Gold mit der bleireichen Schmelze um unter Bildung von  $Au_2Pb$ . Dieses umhüllt die Goldkristalle und entzieht sie

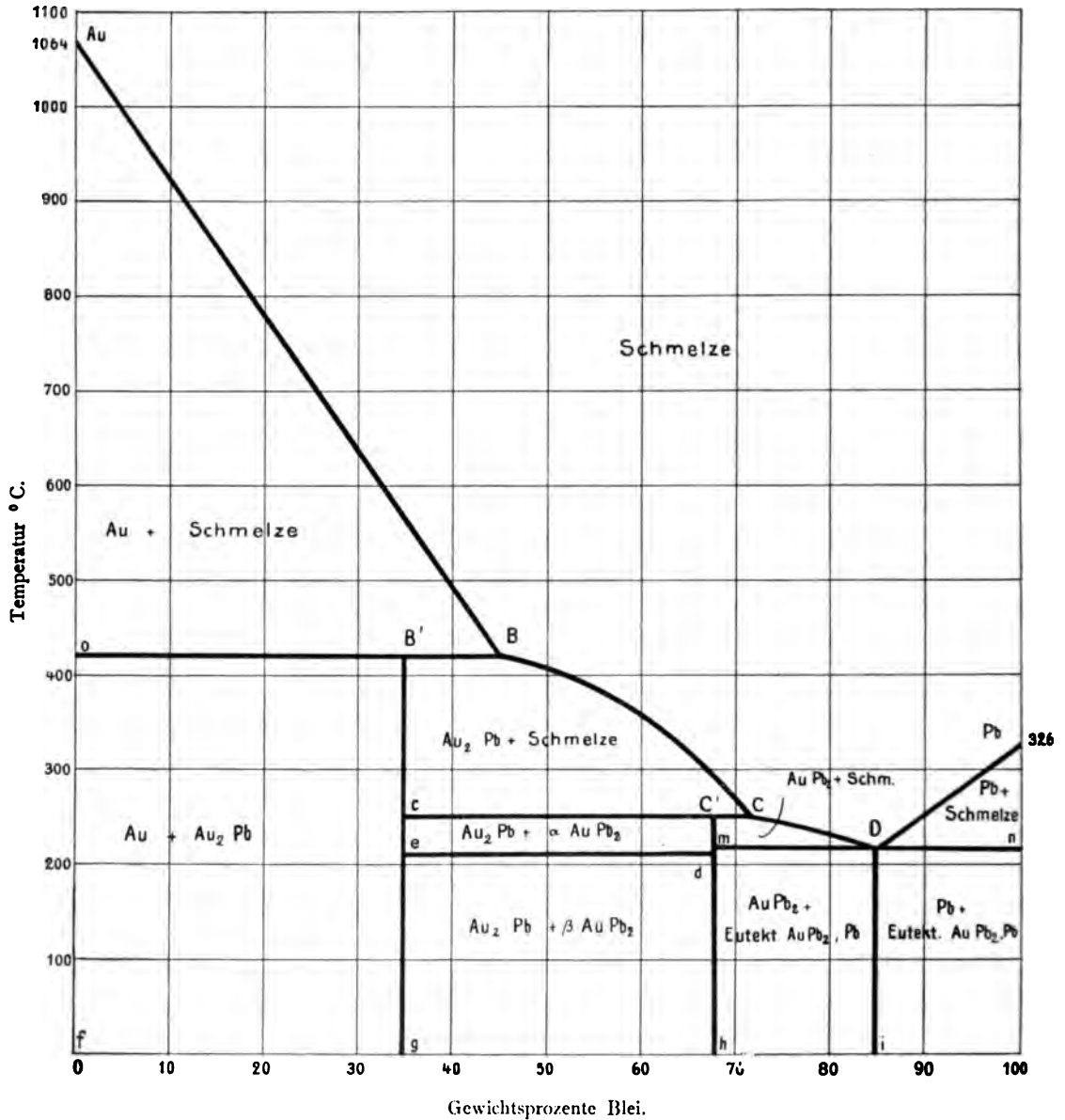


Fig. 74. Zustandsdiagramm der Blei-Goldlegierungen nach Vogel.

einer weiteren Reaktion, wodurch die Umwandlung unvollständig wird. Ähnliche Erscheinungen treten bei den Konzentrationen zwischen *C* und *D* auf.

B. Die Verbindungen sind ganz oder teilweise löslich  
in den Komponenten oder ineinander.

Die Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen sind im allgemeinen weniger scharf und auf häufig sehr große Intervalle verteilt, was die genaue Bestimmung der entsprechenden Temperaturen auf thermischem Wege sehr erschwert. Die Umwandlungen, welche die zuerst entstandenen Mischkristalle während der weiteren Abkühlung erleiden, sind meistens sehr langsam und zu gering, um meßbare Wärmeercheinungen zu veranlassen. Hier ist besonders ein Gebiet für das mikroskopische Studium der Gefüge. Das Auftreten oder Verschwinden einzelner Bestandteile läßt sich unter dem Mikroskop verhältnismäßig leicht feststellen und damit auch die Existenzbereiche der einzelnen

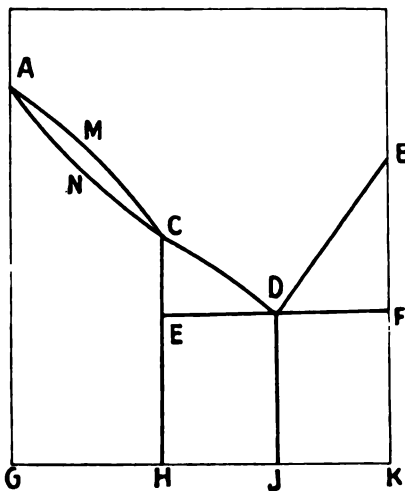


Fig. 75.

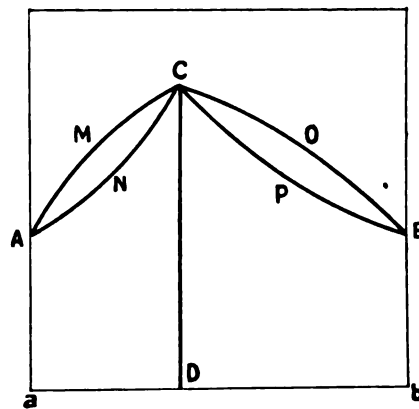


Fig. 76.

Komponenten. Klassisch sind hierfür die Untersuchungen über die Kupfer-Zinnlegierungen von Heycock und Neville (s. S. 97).

Die theoretisch möglichen Erstarrungsbilder sollen hier nur an dem einfachen Falle besprochen werden, wo die Komponenten  $A$  und  $B$  nur eine Verbindung  $AmBn$  untereinander bilden. Es sind also folgende Fälle zu unterscheiden:

- $AmBn$  ist in  $A$  vollständig löslich, in  $B$  vollständig unlöslich;
- $AmBn$  ist in  $A$  und in  $B$  vollständig löslich;
- $AmBn$  ist in  $A$  und in  $B$  teilweise löslich;
- $AmBn$  ist in  $A$  ganz, in  $B$  teilweise löslich;
- $AmBn$  ist in  $A$  teilweise löslich, in  $B$  ganz unlöslich.

Einige Erstarrungsbilder dieser 5 Gruppen zeigen Fig. 75 bis 77. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß dieselben nur eine Nebeneinanderstellung der verschiedenen einfachen Erstarrungstypen sind, wie sie Roozeboom theoretisch entwickelt hat (s. S. 33). Hierbei kann  $AmBn$

gewissermaßen als neuer Körper betrachtet werden, der nur allein oder mit einer der Komponenten niemals aber mit beiden zugleich vorkommen kann.

ad a) Nach dem Erstarrungsbild Fig. 75 ist oberhalb  $AMCDB$  die ganze Schmelze flüssig. Bei Beginn der Erstarrung scheiden sich aus Schmelzen  $AMC$  Mischkristalle  $ANC$  aus; aus den Schmelzen  $CD$  die reine Verbindung  $AmBn$  und, entsprechend der eutektischen Linie  $EF$ , das Eutektikum  $AmBn$ ,  $BDB$  entspricht der Ausscheidung von reiner Substanz  $B$ .

Entsprechend diesen Erstarrungserscheinungen treten in der erstarrten Legierung folgende Bestandteile auf:

Zwischen  $G$  und  $H$ : Homogene Mischkristalle  $A$ ,  $AmBn$ .

Bei  $H$ : Kristalle  $AmBn$ .

Zwischen  $H$  und  $J$ : Kristalle  $AmBn$  und Eutektikum  $AmBn$ ,  $B$ .

Zwischen  $J$  und  $K$ : Kristalle  $B$  und Eutektikum  $AmBn$ ,  $B$ .

ad b) Außer bei der Zusammensetzung  $D$ , welche der Verbindung  $AmBn$  entspricht, scheiden sich aus Schmelzen  $AMCOB$  Mischkristalle  $ANCPB$  aus; dementsprechend bestehen alle erstarrten Legierungen aus homogenen Mischkristallen (Fig. 76).

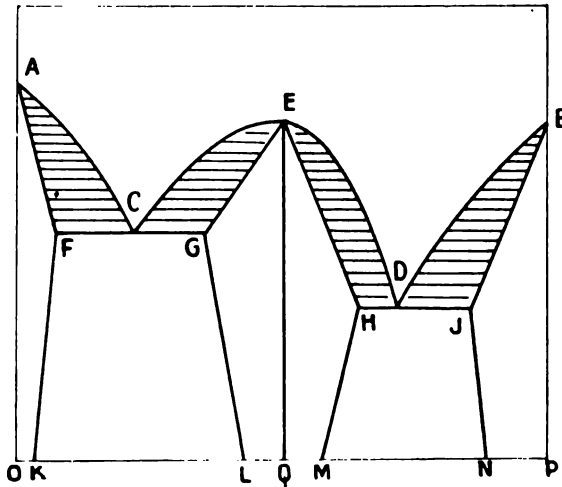


Fig. 77.

ad c) Das Erstarrungsbild Fig. 77 zeigt, daß aus den Schmelzen  $AC$  Mischkristalle  $AF$ , bestehend aus einer festen Lösung der Verbindung  $AmBn$  in der Komponente  $A$  auskristallisieren.  $C$  entspricht dem Eutektikum aus Mischkristallen  $F$  und  $G$ ,  $E$  der reinen Verbindung  $E$ , dasselbe wiederholt sich von  $E$  bis  $B$  für die Verbindung  $AmBn$  und die Komponente  $B$ .

Legierungen zwischen  $O$  und  $K$  bestehen aus homogenen Mischkristallen von der Zusammensetzung der Schmelze; zwischen  $K$  und  $L$  finden sich Gemenge von Mischkristallen  $K$ ,  $L$ ; von  $L$  bis  $Q$  homogene Mischkristalle bei  $Q$ , die reine Verbindung  $AmBn$ ; zwischen  $Q$  und  $M$  Mischkristalle,  $M$  und  $N$  Gemenge von Mischkristallen  $M$  und  $N$ ,  $NP$  homogene Mischkristalle.

Es ist ein leichtes, die Konstitutionen der Legierungen der beiden übrigen Fälle aus der Zusammenstellung der entsprechenden Erstarrungsbilder herzuleiten.

### Aluminium-Magnesium.

Diese unter dem Namen „Magnalium“ vielfach in der Technik angewandte Legierungsreihe wurde zuerst von Boudouard<sup>1</sup> genauer untersucht. Aus dem Erstarrungsbild schloß derselbe auf die Existenz dreier chemischer Verbindungen von den Formeln  $\text{Al}_4\text{Mg}$ ,  $\text{AlMg}$ ,  $\text{AlMg}_2$ . Den Nachweis hierfür sah er in der Zusammensetzung eines in Salzsäure und Chlorammoniumlösung unlöslichen Rückstandes bestimmter Legierungen. Da die Formeln dieser Legierungen mit den Resultaten der thermischen Analyse nicht genügend übereinstimmten, wiederholte Grube<sup>2</sup> die Versuche und stellte das Erstarrungsbild Fig. 78 fest.

Dasselbe weist 2 Minima *A* und *C*, sowie ein Maximum *B* auf, welches der Verbindung  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  entspricht. Der Teil rechts von *B* weist den Erstarrungstypus *Va* (Salz-Wasser) auf; *BC* entspricht der Abscheidung der Verbindung  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$ , *CMg* derjenigen von Magnesium, *gk* endlich dem Eutektikum Magnesium —  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$ .

Der auf der linken Seite von *B* gelegene Teil des Erstarrungsbildes zeigt einen wesentlich andern Verlauf. Sämtliche Legierungen zwischen *A* und *B* erstarren wie chemische Verbindungen, d. h. vollständig bei einer bestimmten Temperatur, welche von *A* und *B* steigt. Dies ist nur möglich, wenn zwischen *A* und *B* Mischkristalle von

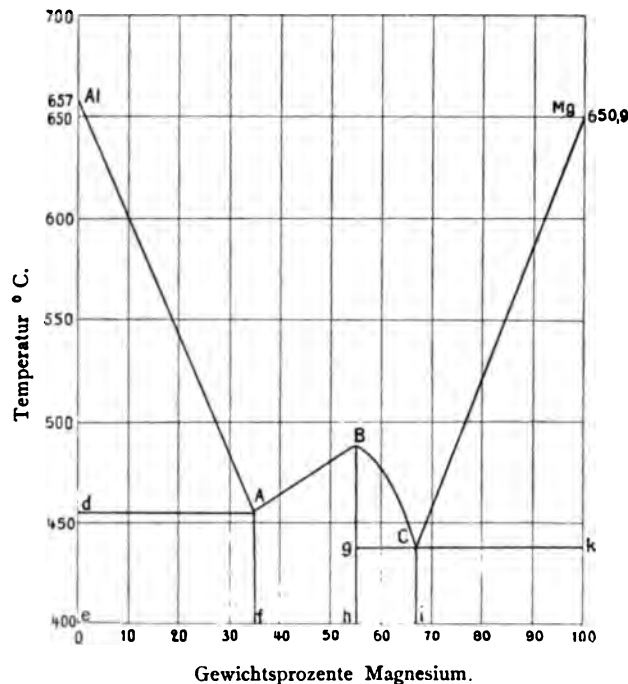


Fig. 78. Zustandsdiagramm der Aluminium-Magnesiumlegierungen nach Grube.

1) Boudouard, Comptes rendus 132 S. 1325. 133 S. 1003.

2) G. Grube, Über Magnesium-Aluminiumlegierungen. Zeitschrift für anorganische Chemie 1905. Bd. 45 S. 225.

$\text{Al}_3\text{Mg}_4$  und  $\text{Al}$  entstehen, oder solche zwischen  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  und einer andern Verbindung  $\text{Al}_2\text{Mg}_4$ , welche der Zusammensetzung  $f$  entsprechen müßte. Da dieser letztere aber nicht dem Gesetz der multiplen Proportionen folgt, nimmt Grube an, daß es sich auf  $AB$  um Abscheidung von Mischkristallen  $\text{Al}_3\text{Mg}_4 - \text{Al}$  handelt.

Nun war früher gezeigt worden, daß bei der Erstarrung von Mischkristallen die aus der Schmelze abgeschiedenen Kristalle eine andere Zusammensetzung haben als die Mutterlauge. Die hierdurch hervorgerufene Konzentrationsänderung der letzteren bewirkt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes, wodurch der Erstarrungsvorgang auf ein mehr oder weniger großes Temperaturintervall ausgedehnt wird.

Es ist anzunehmen, daß die Kurve der beendigten Erstarrung mit derjenigen der beginnenden Erstarrung  $AB$  der Mischkristalle praktisch zusammenfällt.

Die Linie  $Ad$  in Fig. 78 würde nunmehr die eutektische Linie für Aluminium + Mischkristalle von der Zusammensetzung  $f$  sein,  $AAl$  die Linie der Abscheidung von reinem Aluminium aus der Schmelze.

Das Erstarrungsbild Fig. 78 teilt also die Aluminium-Magnesiumlegierungen in folgende Gruppen:

	Zustandsfelder.
$AlAd$	$\text{Al} + \text{Schmelze}$ .
$ABhf$	Mischkristalle von $\text{Al}_3\text{Mg}_4 + \text{Al}$ .
$BgC$	$\text{Al}_3\text{Mg}_4 + \text{Schmelze}$ .
$MgCk$	$\text{Mg} + \text{Schmelze}$ .
$dAfe$	$\text{Al} + \text{Mischkristalle mit } 35\% \text{ Mg}$ .
$gCih$	$\text{Al}_3\text{Mg}_4 + \text{Eutektikum } \text{Mg} + \text{Al}_3\text{Mg}_4$ .
$Ckli$	$\text{Mg} + \text{Eutektikum } \text{Mg} + \text{Al}_3\text{Mg}_4$ .

Die mikroskopische Untersuchung zeigt, in Übereinstimmung mit dem Erstarrungsbild, folgende Zusammensetzung der verschiedenen Legierungen. Von 0 bis 35% treten primär ausgeschiedene Kristalle, von Aluminium umgeben, von Mischkristallen  $A$  auf.

Bei etwa 30% Mg sind die zuerst ausgeschiedenen Aluminiumkristalle in Form schöner Dendriten in der Masse zerstreut.

Zwischen 30 und 55% Magnesium ist eine kristallinische Struktur nicht erkennbar, sondern die Schliffe zeigen das für ein Konglomerat von Mischkristallen charakteristische gleichmäßige Aussehen.

Die Legierungen mit mehr als 55% Magnesium zeigen Kristalle von  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  oder Mg in eutektischer Grundmasse, je nachdem der Gehalt an Magnesium kleiner oder größer ist, als deren Eutektikum  $C$  entspricht.

## Eisen-Silicium.

Das nach den Bestimmungen von Guertler und Tammann<sup>1</sup> aufgestellte Zustandsdiagramm der Eisen-Siliciumlegierungen ist in Fig. 79 wiedergegeben. Die Kurve der beginnenden Erstarrung  $FeABCDSi$  weist zwei Maxima, bei  $A$  und  $C$ , auf, entsprechend den Verbindungen  $Fe_2Si$  und  $FeSi$ . Bis zu einem Gehalte von  $33\frac{1}{2}$  Atomprozenten Silicium wird die Erstarrung durch die Bildung von Mischkristallen eingeleitet.

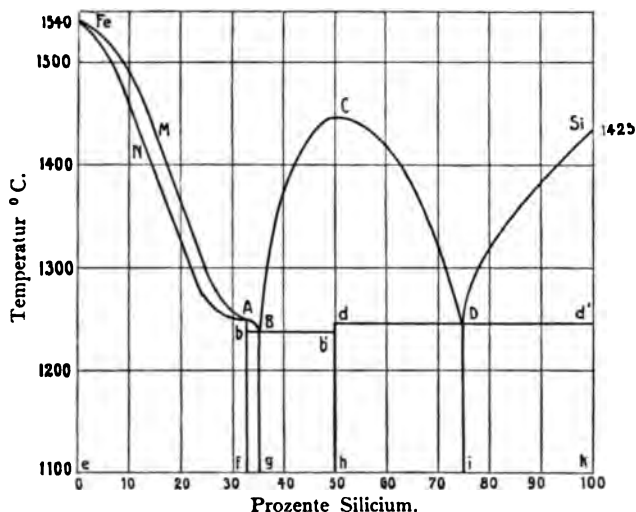


Fig. 79. Erstarrungsbild der Eisen-Siliciumlegierungen nach Guertler und Tammann.

Demnach setzen sich die verschiedenen Zustandsfelder des Diagrammes (Fig. 79) wie folgt zusammen:

Oberhalb  $FeABCDSi$ : Schmelze.

$FeMAN$  Mischkristalle Fe,  $Fe_2Si$  + Schmelze,

$ABb$   $Fe_2Si$  + Schmelze,

$BCDdb'$   $FeSi$  + Schmelze,

$DSid'$  Si + Schmelze.

$FeNbf$  Mischkristalle Fe,  $Fe_2Si$ ,

$bBgf$   $Fe_2Si$  + Eutektikum  $B$  ( $Fe_2Si$  +  $FeSi$ ),

$Bb'hg$   $FeSi$  + Eutektikum  $B$ ,

$hdDi$   $FeSi$  + Eutektikum  $D$  ( $FeSi$  + Si),

$iDd'k$  Si + Eutektikum  $D$ .

<sup>1</sup>) W. Guertler u. G. Tammann, Über die Verbindungen des Siliciums mit dem Eisen. Zeitschrift f. anorg. Chemie 1905, Bd. 47 S. 163.

## Aluminium-Kupfer.

Das Erstarrungsbild der Aluminiumkupferlegierungen hatte schon Le Chatelier<sup>1</sup> und Gautier<sup>2</sup> zu der Annahme geführt, daß mehrere Verbindungen bestimmter Zusammensetzung in der Reihe auftreten, was auch durch die mikroskopischen Untersuchungen des ersteren bestätigt wurde.

In jüngster Zeit hat Guillet<sup>3</sup> versucht, neben der Kurve der beginnenden Erstarrung auch diejenige der vollendeten Erstarrung festzustellen. Seine Resultate sind in Fig. 80 wiedergegeben.

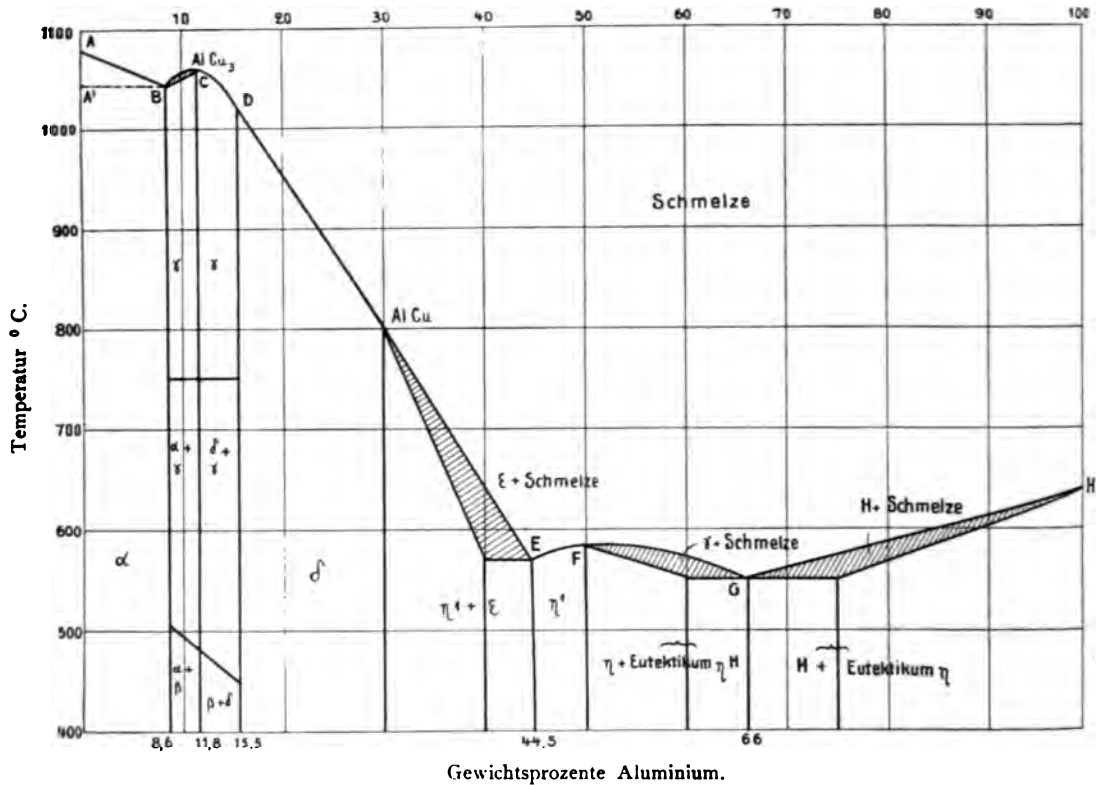


Fig. 80. Zustandsdiagramm der Aluminium-Kupferlegierungen nach L. Guillet.

Guillet gibt an, daß zwischen *A* und *B* die Legierungen nur einen Erstarrungspunkt besitzen. Es bilden sich also feste Lösungen mit 0 bis 8% Aluminium. Im Gefüge erscheinen diese festen Lösungen als

1) H. Le Chatelier, Les alliages métalliques. Revue générale des sciences 1895. La technique de la métallographie microscopique. Contribution à l'étude des alliages, Paris 1901, S. 421.

2) Gautier, s. S. 53 Fußnote 1.

3) L. Guillet, Étude théorique et industrielle des alliages de cuivre et d'aluminium. Revue de métallurgie 1905, S. 567.

Polyeder, welche durch eine salzsaure Lösung von Eisenchlorid (nach Heycock u. Neville s. S. 97 Fußnote 5) oder ammoniakalisches Kupferchlorür gelb gefärbt werden. Durch das Abschrecken bei verschiedenen Temperaturen ändert sich das Gefüge nicht, höchstens erscheinen Spaltungsflächen. Diese Polyeder bezeichnet Guillet als Bestandteil  $\alpha$ .

Sobald der Aluminiumgehalt über 8 % wächst, erscheint der schwarzgefärbte Bestandteil  $\beta$ , welcher die  $\alpha$ -Kristalle umgibt. Ersterer ist entweder eine Verbindung  $\text{AlCu}_3$  oder eine feste Lösung. Schreckt man die zwischen  $B$  und  $D$  liegenden Legierungen oberhalb ihrer Umwandlungstemperatur ( $750^\circ\text{C}$ ) ab, so erscheint der Bestandteil  $\gamma$ , welcher eine feste Lösung mit 8,6 bis 15,5 % Aluminium ist. Unterhalb dieser Umwandlungstemperatur zerfällt die  $\gamma$ -Lösung in ein Gemisch von  $\gamma$ -Kristallen mit Grenzmischkristallen  $\alpha$  und  $\delta$  (siehe S. 39), um bei noch tiefer liegendem Umwandlungspunkte vollständig zu zerfallen.

Der Bestandteil  $\delta$  stellt wieder eine feste Lösung mit einem Gehalte von 15,5 bis 30 % Aluminium dar. Bestandteil  $\epsilon$  scheint mit der Verbindung  $\text{AlCu}$  identisch zu sein, während die Verbindung  $\text{Al}_2\text{Cu}$  mit dem Bestandteil  $\eta$  übereinstimmt. Ferner vermutet Guillet die

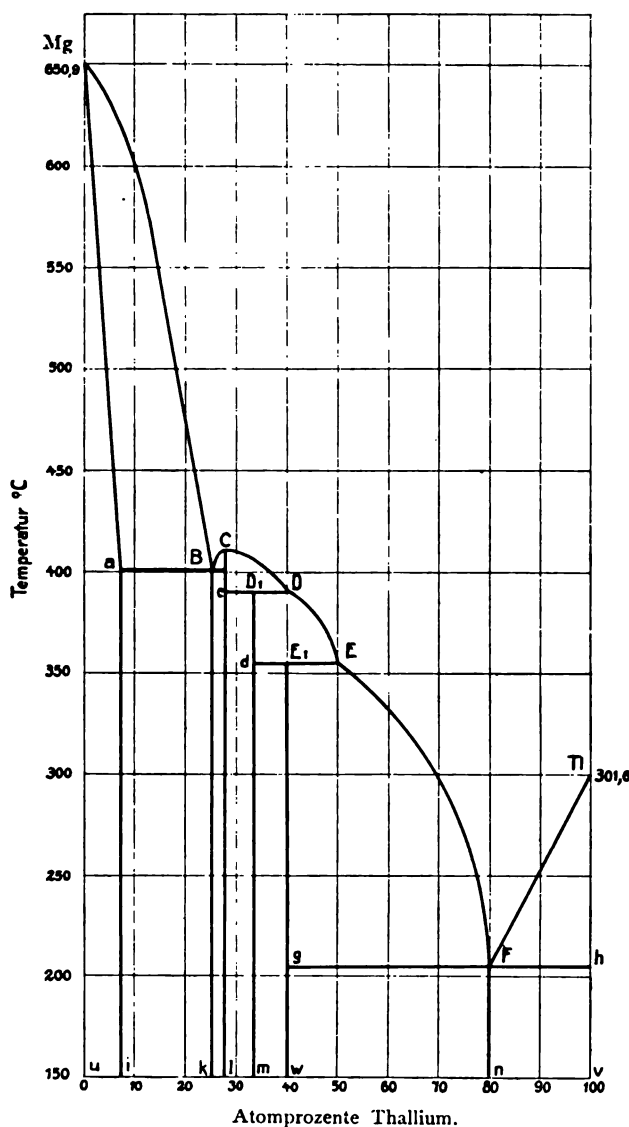


Fig. 81. Zustandsdiagramm der Magnesium-Thalliumlegierungen nach Grube.



Existenz einer festen Lösung  $\eta'$  mit 44,5 bis 46% Aluminium. Schließlich besteht der Bestandteil  $\alpha$  entweder aus reinem Aluminium oder einer sehr kupferarmen festen Lösung.

Durch die chemische Analyse ist es nur möglich die Verbindung  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , nicht aber die übrigen zu isolieren.

In der Industrie finden die kupferreichen Legierungen unter dem Namen Aluminiumbronze mannigfache Verwendung, während die aluminiumreicheren häufig an Stelle von Aluminium zum Guß von Maschinenteilen benutzt werden. Die Legierungen mit Gehalten zwischen 11 und 94% Aluminium finden keine Verwendung.

### Magnesium-Thallium.

Aus dem Zustandsdiagramm der Magnesium-Thalliumlegierungen nach Grube<sup>1</sup> (Fig. 81) ergibt sich die Existenz der Verbindungen

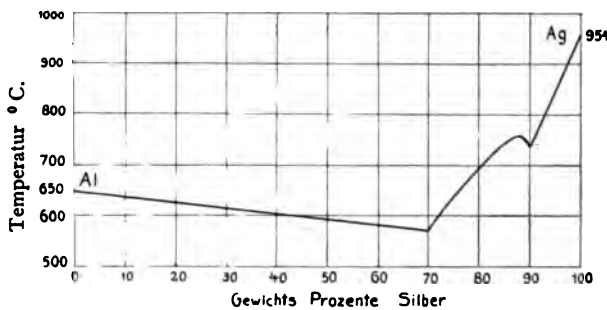


Fig. 82. Erstarrungsbild der Aluminium-Silberlegierungen nach Gautier.

Die Kurve der beginnenden Erstarrung  $MgBCDEFTl$  zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei  $C$  und zwei verdeckte Maxima entsprechend den Knickpunkten  $D$  und  $E$ . Die Erstarrungsvorgänge lassen sich aus Fig. 81 ohne weiteres ablesen.

### Zustandsfelder.

Oberhalb  $MgBCDEFTl$  Schmelze;

$MgBa$	Mischkristalle $Mg + \text{Tl}_3\text{Mg}_8$ + Schmelze;	$D_1DEd$	$\text{TlMg}_2$ + Schmelze;
$BCDe$	$\text{Tl}_3\text{Mg}_8$ + Schmelze;	$E_1EFy$	$\text{Tl}_2\text{Mg}_3$ + Schmelze;
		$FTlh$	$\text{Tl}$ + Schmelze;
$Mgaiu$	Mischkristalle $Mg + \text{Tl}_3\text{Mg}_8$ ;	$lcD_1m$	$\text{Tl}_3\text{Mg}_8 + \text{TlMg}_2$ ;
$aBki$	Mischkristalle $Mg + \text{Tl}_3\text{Mg}_8$ + Eutektikum $B$ (Mischkristalle $Mg + \text{Tl}_3\text{Mg}_8 + \text{Tl}_3\text{Mg}_8$ );	$mdE_1w$	$\text{TlMg}_2 + \text{Tl}_2\text{Mg}_3$ ;
		$wgFn$	$\text{TlMg}_2$ + Eutektikum $F$ ( $\text{TlMg}_2 + \text{Tl}$ );
$Bkle$	$\text{Tl}_3\text{Mg}_8$ + Eutektikum $B$ ;	$nFhv$	$\text{Tl}$ + Eutektikum $F$ .

### Aluminium-Silber.

Fig. 82 zeigt die von Gautier<sup>2</sup> aufgestellte Schmelzpunktskurve, welche auf die Existenz einer Verbindung  $\text{AlAg}_2$  hindeutet.

1) G. Grube, Über die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Thallium. Zeitschrift für anorg. Chemie Bd. 46 S. 76. (1905.)

2) Gautier, Recherches sur la fusibilité des alliages métalliques. Contribution à l'étude des alliages 1901.

Neuere Untersuchungen von Petrenko<sup>1</sup> lassen jedoch erkennen, daß das System der Aluminium-Silberlegierungen komplizierter ist, als dies

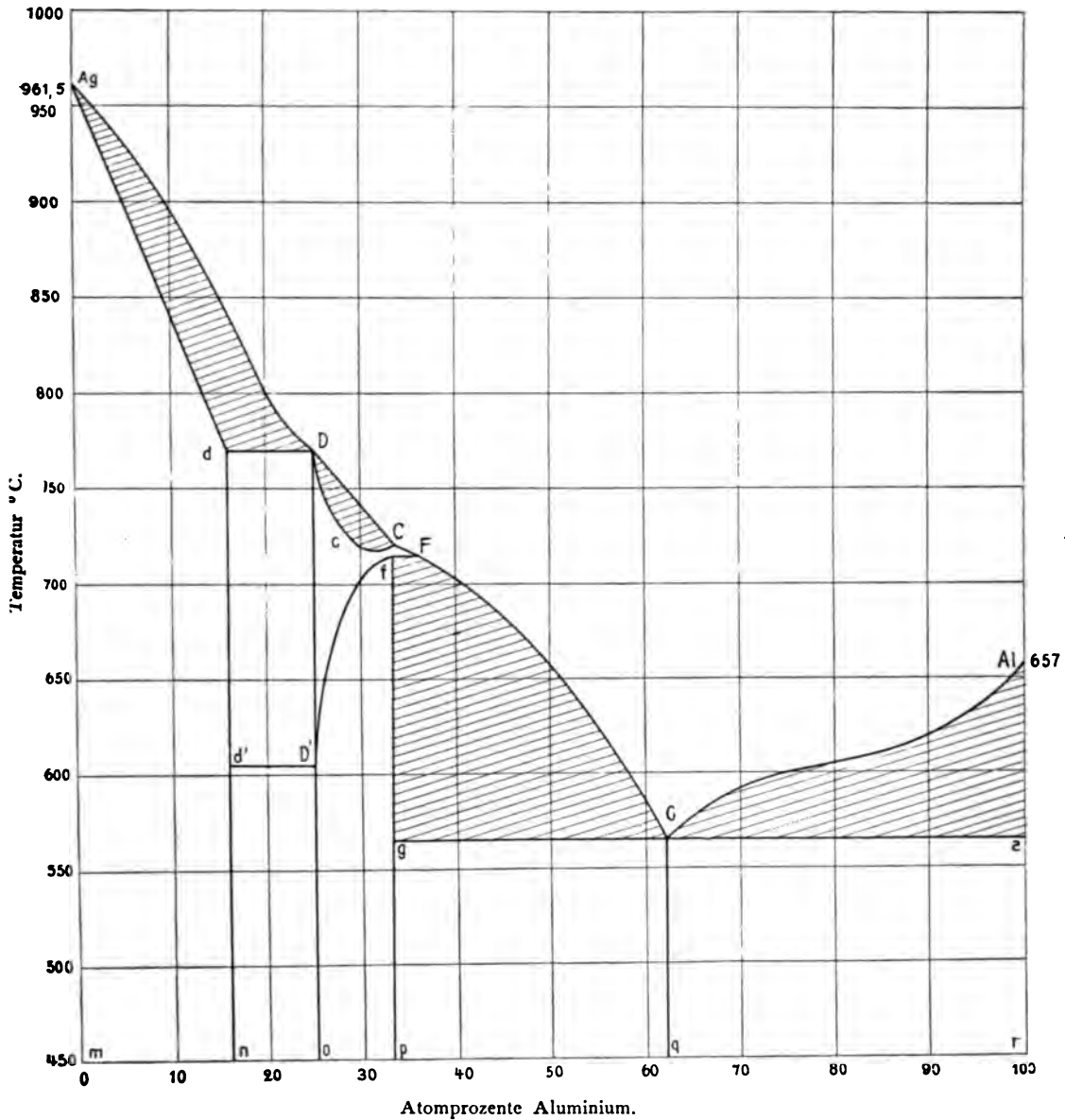


Fig. 83. Zustandsdiagramm der Aluminium-Silberlegierungen nach Petrenko.

aus den Gautierschen Versuchen hervorzugehen scheint. Fig. 83 zeigt das von Petrenko aufgestellte Zustandsdiagramm. In letzterem gibt die

1) Petrenko, Über Silber-Aluminiumlegierungen. Zeitschrift f. anorganische Chemie 1905. Bd. 45 S. 49.

Linie  $AgDCFGAl$  den Beginn der Erstarrung an. Im Punkte  $D$  erstarrt eine Legierung ganz nach dem Charakter einer chemischen Verbindung  $AlAg_2$ ; dieselbe besitzt nur einen Haltepunkt und die erstarrte Masse besteht aus homogenen Kristallen. Die Erstarrung der Legierungen zwischen  $Ag$  und  $D$  geht daher in der Art vor sich, daß aus Schmelzen von der Zusammensetzung  $AgD$  Mischkristalle  $Agd$  zur Abscheidung gelangen;  $dD$  entspricht jedoch nicht, wie man erwarten sollte, einem Eutektikum, sondern der Erstarrung der Verbindung  $AlAg_3$ . Es ist dies der zweite Fall, wo die ausscheidenden Mischkristalle sich

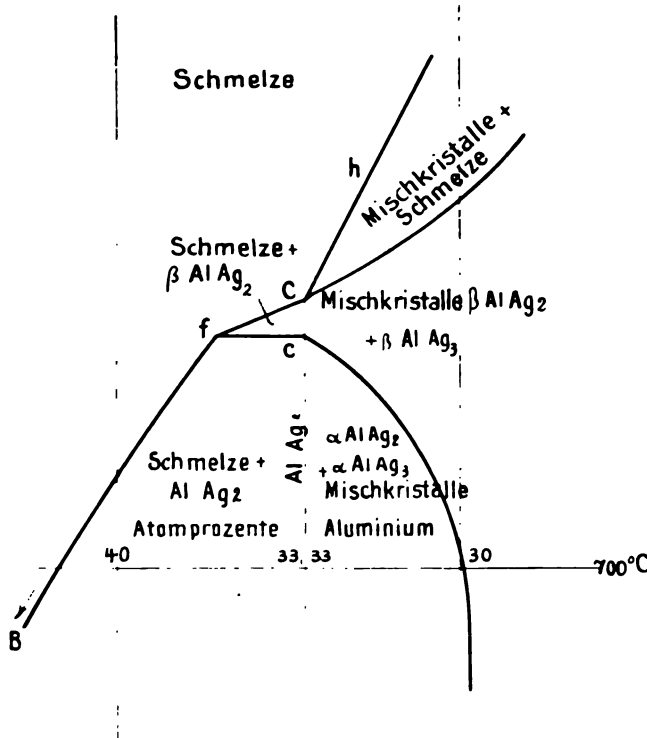


Fig. 84.

nach und nach der Zusammensetzung einer Verbindung nähern (siehe Aluminium-Magnesium). Da die letztere bei einer etwas über  $600^{\circ}C$  gelegenen Temperatur eine allotrope Umwandlung erfährt, tritt in dem Zustandsdiagramm die dieser Umwandlung entsprechende Horizontale  $d'D$  auf. Ferner besitzt auch die Legierung  $C$  nach ihren Erstarrungs- und Strukturverhältnissen den Charakter einer chemischen Verbindung, welcher demnach die Formel  $AlAg_2$  zuzuschreiben ist. Da die beiden Verbindungen  $AlAg_2$  und  $AlAg_3$  miteinander Mischkristalle bilden können, erstarren die Legierungen zwischen  $D$  und  $C$  in der Art, daß aus Schmelzen von der Zusammensetzung  $DC$  Mischkristalle  $DeC$  auskristallisieren. Auch  $AlAg_2$  besitzt einen Umwandlungspunkt bei etwa  $718^{\circ}$ . Infolgedessen tritt nach der vollständigen Erstarrung bei der Temperatur  $C$  ein weiterer Haltepunkt  $f$  auf. Durch die isomorphe Mischung mit  $AlAg_3$  wird die Lage des Umwandlungspunktes  $f$  der Verbindung  $AlAg_2$  stark beeinflusst, so daß bei den Legierungen zwischen  $D$  und  $C$  Umwandlungen beider Verbindungen etwa bei den der Linie  $D'f$  entsprechenden Temperatur stattfinden. Fig. 84 gibt einen Teil der Fig. 83 deutlicher wieder und ist

nach und nach der Zusammensetzung einer Verbindung nähern (siehe Aluminium-Magnesium). Da die letztere bei einer etwas über  $600^{\circ}C$  gelegenen Temperatur eine allotrope Umwandlung erfährt, tritt in dem Zustandsdiagramm die dieser Umwandlung entsprechende Horizontale  $d'D$  auf. Ferner besitzt auch die Legierung  $C$  nach ihren Erstarrungs- und Strukturverhältnissen den Charakter einer chemischen Verbindung, welcher demnach die Formel  $AlAg_2$  zuzuschreiben ist. Da die beiden Verbindungen  $AlAg_2$  und  $AlAg_3$

ohne weiteres verständlich. Der weitere Verlauf des Erstarrungsbildes ist einfacher:  $CF$  entspricht der Abscheidung,  $fF$  der Umwandlung primärer  $\beta \text{AlAg}_2$ -Kristalle;  $F'G$  der Abscheidung primärer  $\alpha \text{AlAg}_2$ -Kristalle;  $CrAl$  derjenigen von Aluminium, während  $gGa$  die Erstarrung eines Eutektikums  $\alpha \text{AlAg}_2$  angibt.

In den verschiedenen Zustandsfeldern von Fig. 83 sind also folgende Phasen im Gleichgewicht:

- $AlGa$  : Aluminium + Schmelze;
- $Gfgy$  :  $\alpha \text{AlAg}_2$  + Schmelze;
- $fFC$  :  $\beta \text{AlAg}_2$  + Schmelze;
- $CeD$  : Mischkristalle ( $\beta \text{AlAg}_2$ ,  $\beta \text{AlAg}_3$ ) + Schmelze;
- $DdAg$  : Mischkristalle ( $\beta \text{AlAg}_3$ ,  $Ag$ ) + Schmelze;
- $arqG$  : Aluminium + Eutektikum  $G$  ( $Al + \alpha \text{AlAg}_2$ );
- $qGgp$  :  $\alpha \text{AlAg}_2$  + Eutektikum  $G$ ;
- $pfD'o$  : Mischkristalle ( $\alpha \text{AlAg}_2$ ,  $\alpha \text{AlAg}_3$ );
- $fCcDD'$  : Mischkristalle ( $\beta \text{AlAg}_2$ ,  $\alpha \text{AlAg}_3$ );
- $dDD'd'$  :  $\beta \text{AlAg}_3$  + gesättigte Mischkristalle ( $Ag$ ,  $\beta \text{AlAg}_3$ );
- $d'D'on$  :  $\alpha \text{AlAg}_3$  + gesättigte Mischkristalle ( $Ag$ ,  $\beta \text{AlAg}_3$ );
- $Agdnm$  : Mischkristalle  $Ag$ ,  $\beta \text{AlAg}_3$ .

#### Aluminium-Antimon.

Aus der von Gautier<sup>1</sup> bestimmten Erstarrungskurve geht hervor, daß fast alle Legierungen dieser beiden Metalle einen höheren Schmelzpunkt besitzen, als die reinen Metalle. Das Maximum bei  $1048^\circ \text{C}$  entspricht der Verbindung  $\text{SbAl}$ , welche von Wright<sup>2</sup> bereits isoliert worden ist. In ihrem weiteren Verlauf besitzt die Kurve einen eutektischen Punkt und noch ein Maximum; es ist möglich, daß hier eine

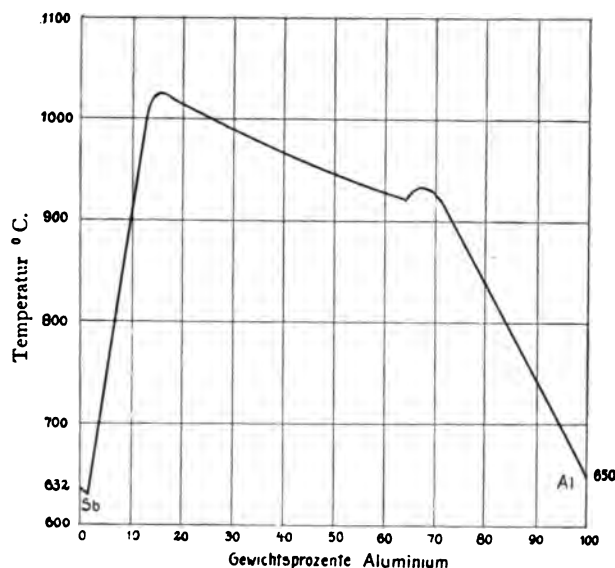


Fig. 85. Erstarrungsbild der Aluminium-Antimonlegierungen nach Gautier.

1) S. S. 53 Fußnote 1.

2) Wright, Journal of the Chemical Society 1892, S. 493.

zweite Verbindung vorliegt, welche mit Aluminium isomorph zu kristallisieren vermag, doch sind nähere Untersuchungen noch nicht an gestellt.

Die Legierungen, welche reich an SbAl sind, zerfallen mit der Zeit in ein Pulver, welches bei  $1100^{\circ}\text{C}$  unschmelzbar ist. Während der entsprechende Vorgang bei Eisen-Aluminiumlegierungen in einer allotropen Umwandlung zu suchen ist, beruht er bei den Aluminium-Antimonlegierungen auf einer Oxydation. Schützt man nämlich die

Legierungen vor der Berührung mit Luft, so bleibt sie unverändert. Ein weiterer Beweis für diese Oxydation ist die Gewichtszunahme der zerfallenen Legierungen.

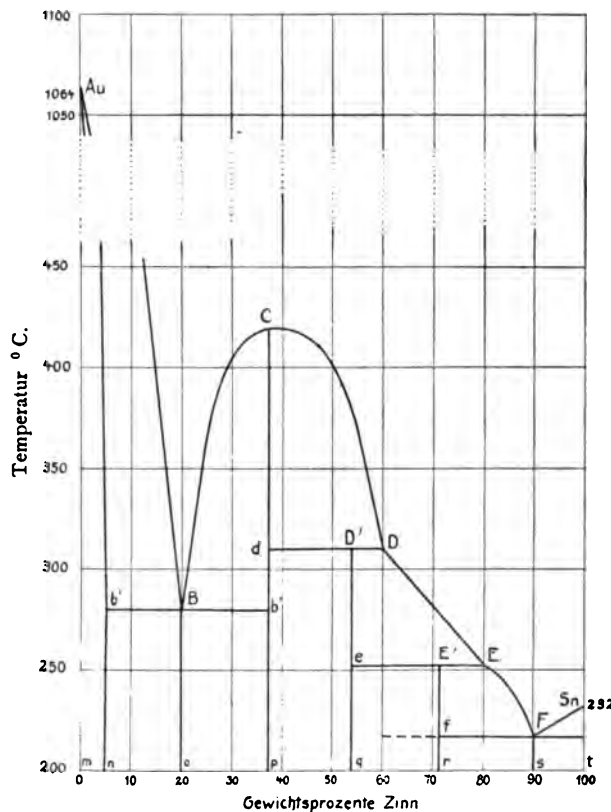


Fig. 86.

Erstarrungsbild der Gold-Zinnlegierungen nach Vogel.

#### Gold-Zinn.

Das von Vogel ausgearbeitete Schmelzdiagramm ist in Fig. 86 wiedergegeben. Aus demselben ist ersichtlich, daß durch den Zusatz von Zinn die Temperatur der primären Goldausscheidung rasch sinkt, und zwar von  $1064^{\circ}\text{C}$ , dem Schmelzpunkte des reinen Goldes, bis  $280^{\circ}\text{C}$ , um von hier ab wieder bis zum Maximum  $C$  bei  $418^{\circ}\text{C}$  anzusteigen. Da das Gold 5% Zinn in fester Lösung zurück-

halten kann, bestehen alle Gold-Zinnlegierungen mit Gehalten von 0 bis 5% Zinn aus homogenen Mischkristallen. Bei der mikroskopischen Untersuchung erhält man jedoch nur dann ein homogenes Gefüge, wenn man die breiartige Mischung von Gold und Mischkristallen außerordentlich langsam (während Stunden) abkühlen läßt. Die dem Maximum  $C$  entsprechende Gold-Zinnverbindung besitzt die Formel  $\text{AuSn}$ , woraus sich ohne weiteres die Komponenten des Bereiches  $\text{AuBCpm}$  herleiten lassen. Es existieren:

- innerhalb  $Au b' n m$  Mischkristalle von Gold und Zinn,  
 „  $Au B b'$  Mischkristalle Gold-Zinn + Schmelze,  
 „  $B C b''$  Verbindung  $AuSn$  + Schmelze,  
 „  $b' B o n$  Mischkristalle Gold-Zinn + Eutektikum  $B$ , bestehend aus Kristallen der Verbindung  $AuSn$  + Mischkristallen Gold-Zinn mit 5 % Sn,  
 „  $B b' p o$  Kristalle  $Au_4Sn$  + Eutektikum  $B$ .

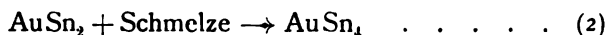
Der weitere Verlauf der Kurve der primären Kristallausscheidungen weist mehrere Knickpunkte auf, und zwar bei  $D E' E F$ .

Die auf dem Aste  $CD$  ausgeschiedenen Kristalle entsprechen der Verbindung  $AuSn$ , die auf  $DE$  abgeschiedenen der Verbindung  $AuSn_2$ .

$Dd$  ist eine Horizontale, auf welche bei der Abkühlung die folgende Reaktion von links nach rechts stattfindet:



Auf dem Aste  $DE$  werden diese Kristalle  $AuSn_2$  primär ausgeschieden; dieselben wandeln sich ihrerseits bei den eutektischen Temperaturen  $eE$  folgendermaßen um:



Die Kristalle  $AuSn_4$  gelangen auf dem Aste  $EF$  primär zur Ausscheidung.

$F Sn$  endlich entspricht dem Auftreten reiner Zinnkristalle. Aus dem Vorhergehenden kann man sich die den übrigen Zustandsfeldern der Fig. 86 entsprechenden Komponenten herleiten.

- $B C b''$  entspricht  $AuSn$  + Schmelze,  
 $C D d$  „  $AuSn$  + Schmelze,  
 $D E c d'$  „  $AuSn_2$  + Schmelze,  
 $E' E F f$  „  $AuSn_4$  + Schmelze,  
 $F S n f''$  „ Sn + Schmelze,  
 $B b'' p o$  „  $AuSn$  + Eutektikum  $C$  ( $AuSn$  + Mischkrist.),  
 $d D' q p$  „  $AuSn$  + Eutektikum ( $AuSn$  +  $AuSn_2$ ),  
 $e E' s q$  „  $AuSn_2$  + Eutektikum ( $AuSn_2$  +  $AuSn_4$ ),  
 $f E t s$  „  $AuSn_4$  + Eutektikum ( $AuSn_4$  + Sn),  
 $F f' u t$  „ Sn + Eutektikum ( $AuSn_4$  + Sn).

Die ebenfalls von Vogel<sup>1</sup> ausgeführte mikroskopische Untersuchung beweist, daß das System Gold-Zinn ein ausgezeichnetes Beispiel für die auf Seite 72 beschriebenen Umwandlungen, nach welchen bereits ausgeschiedene Kristalle mit der übrigen Mutterlauge reagieren. Häufig tritt der Fall ein, daß zum Beispiel die nach  $DE$  primär ausgeschiedenen Kristalle von  $AuSn_2$  sich bei der Temperatur  $eE$  aus der Reaktion (2) entstehenden Kristalle von  $AuSn_4$  umhüllen und auf diese Weise ihre Berührung mit der zinnreichen Mutterlauge aufheben, so daß Reaktion (2) nicht quantitativ verlaufen kann.

1) Vogel, Über Goldzinnlegierungen. Zeitschrift f. anorg. Chemie 1905, Bd. 46.

## Antimon-Silber.

Aus dem Erstarrungsbild (Fig. 87) der Antimon-Silberlegierungen nach den Versuchen von Heycock und Neville<sup>1</sup> geht hervor, daß der Ast, welcher der Abscheidung primärer Silberkristalle aus der Schmelze entspricht, in *A* einen Knickpunkt besitzt. Wahrscheinlich entspricht dieser der Verbindung  $\text{Ag}_3\text{Sb}$ . Die eutektische Legierung *E* enthält 44,3 Gewichtsprocente Antimon und erstarrt bei der Temperatur von  $486^\circ\text{C}$ . Charpy<sup>2</sup>, welcher diese Legierungen auf metallographischem Wege untersucht hat, glaubt darauf schließen zu können, daß die Verbindung  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  mit dem Silber isomorphe Mischkristalle bilden kann. Zur Entwicklung des Gefüges eignet sich für antimonreichere Legierungen verdünnte Salpetersäure, während für silberreichere Schwefelwasserstoff und Ammoniak Anwendung finden. Ersterer schwärzt das Silber unter

Bildung von Schwefelsäure, letzterer überzieht das Antimon mit einer dunkelblauen Oxydschicht.

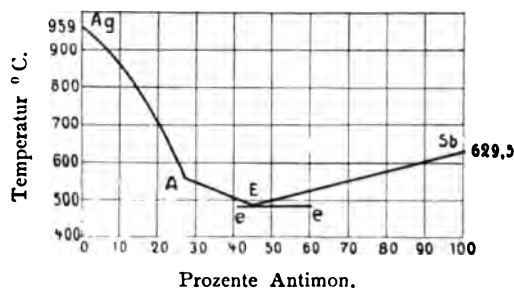


Fig. 87. Erstarrungsbild der Silber-Antimonlegierungen nach Heycock und Neville.

### Kupfer und Zink. (Messing.)

Die Kupfer-Zinklegierungen sind nächst denjenigen des Eisens mit dem Kohlenstoff wohl am meisten fähig, durch geeignete Zusammensetzung, thermische und mechanische Behandlung die verschiedenartigsten Arbeitseigenschaften anzunehmen; auch unter den Messingarten gibt es manche, deren Zusammensetzung nicht allzuweit voneinander abweicht, welche trotzdem so große Unterschiede in der Festigkeit, Elastizität und anderen Eigenschaften aufweisen, daß man vermuten könnte, vollständig verschiedene Metalle vor sich zu haben.

Durch die Arbeiten von Thurston<sup>3</sup>, Charpy<sup>4</sup> sind die Einflüsse der Kaltbearbeitung, des Anlassens und Ausglühens auf die Arbeitseigenschaften und das mikroskopische Gefüge beobachtet worden, Roberts-

1) Heycock u. Neville. Freezing-Point-Curves etc. Phil. Trans. 189 A. 1897, Seite 25.

2) Charpy, Étude microscopique des alliages métalliques. Contribution à l'étude des alliages 1901.

3) R. H. Thurston, A Treatise on Brasses, Bronzes, and other Alloys. New York. Wiley and Sons 1893.

4) G. Charpy, Recherches sur les alliages de cuivre et de zinc. Contribution à l'étude des alliages 1901. Paris, Chamerot et Renouard.

Austen<sup>1</sup> stellte zuerst ein vollständiges Erstarrungsbild der Kupferzinklegierungen auf.

Die von Charpy ausgeführte mikroskopische Untersuchung bezieht sich hauptsächlich auf den Einfluß des Kalthämmerns und Ausglühens auf das Gefüge. Wie interessant seine Resultate in dieser Richtung auch sein mögen, so lassen sich seine Ansichten über die Natur der Konstituenten mit dem Roberts-Austenschen Diagramm nur unvollkommen in Einklang bringen. Nur darin stimmen beide Forscher überein, daß sie die Existenz isomorpher Gemische in der Kupfer-Zinkreihe annehmen, was zur Folge hat, daß ein großer Teil dieser Legierungen unter dem Mikroskope ein homogenes kristallinisches Gefüge aufweist. Auch nach den mikroskopischen Untersuchungen von Le Chatelier<sup>2</sup> scheinen die Verbindungen  $\text{CuZn}$ ,  $\text{CuZn}_2$ ,  $\text{CuZn}_3$ ,  $\text{CuZn}_4$  zu existieren.

Weitere Aufklärungen brachten im Jahre 1904 die Untersuchungen von Shepherd<sup>3</sup>, welcher ein vollständigeres Erstarrungsbild aufstellte. Dieselben bestätigen wohl die Vermutung bezüglich der Existenz von Mischkristallen in der Reihe, nicht aber von Verbindungen bestimmter chemischer Zusammensetzung.

In Fig. 88 gibt die Linie  $ABCDEF G$  die Temperaturen der beginnenden Erstarrung an, welche auf der Linie  $Ab_2b_1c_1Cd_1e_2e_1f_1F'$  beendigt

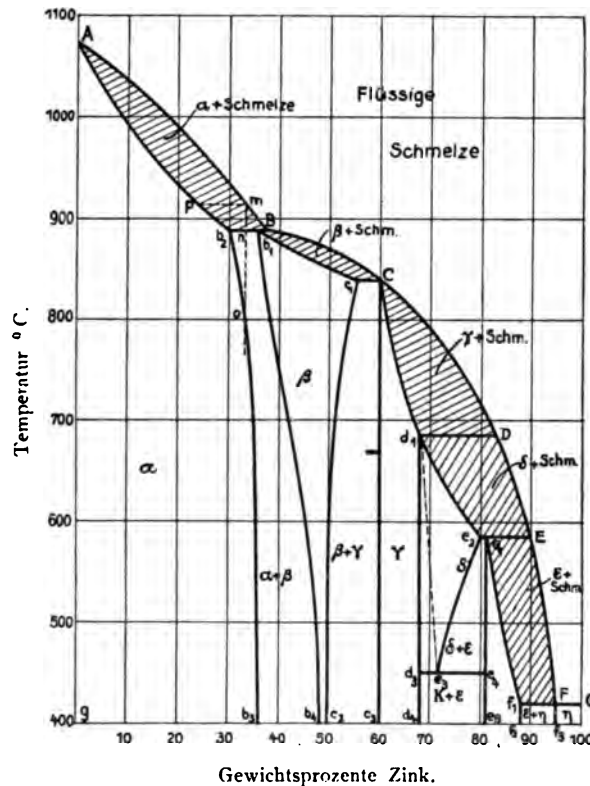


Fig. 88. Zustandsdiagramm der Kupfer-Zinklegierungen nach Shepherd.

1) W. C. Roberts-Austen, Fourth Report to the Alloys Research Committee Proc. Inst. Mech. Eng. 1897. S. 36.

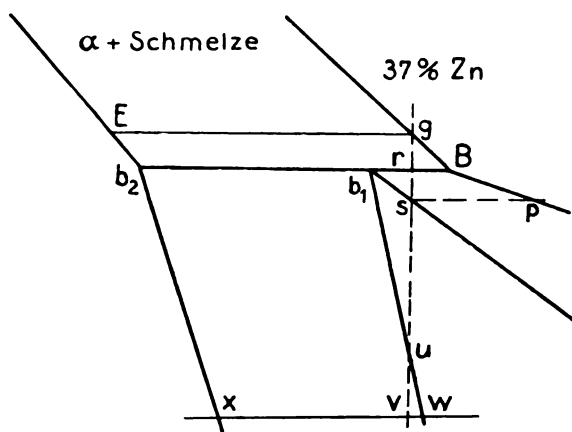
2) Le Chatelier, La technique de la métallographie microscopique. Contribution à l'étude des alliages 1901. S. 439. Paris, Chamerot et Renouard.

3) S. Shepherd, Journal of Physical Chemistry VIII 1904. S. 421—434.



ist. Ähnlich wie bei der Erstarrung der Kupfer-Zinnreihe (s. S. 97) bilden sich verschiedene Kristalltypen fester Lösungen, welche mit  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \zeta, \eta$  bezeichnet werden, deren Existenzbereich beschränkt ist.

Wie aus dem Erstarrungsbild ersichtlich, bieten die Vorgänge der Kristallisation nur eine mehrfache Wiederholung des Erstarrungstypus IV von Roozeboom, welcher auf Seite 35 näher erläutert worden ist. Auf der Linie  $AB$  beginnen sich  $\alpha$ -Mischkristalle von Kupfer und Zink auszuscheiden, deren Zusammensetzung sich aus der Linie  $Ab_2$  ergibt. Innerhalb des Feldes  $ABb_2$  existieren  $\alpha$ -Mischkristalle und flüssige Schmelze nebeneinander. Nach der vollständigen Erstarrung nach  $Ab_2$  besteht die ganze Masse aus homogenen Mischkristallen  $\alpha$ , deren Gehalt an Zink zwischen  $o$  und der Abzisse von  $b_2$  liegt. Schmelzen, deren Gehalt an Zink höher als  $b_2$  ist, scheiden zunächst  $\alpha$ -Kristalle aus. Auf



Detail aus Fig. 88 vergrößert.  
Fig. 89.

der Temperatur  $b_2 b_1 B$  angelangt, erstarrt die noch flüssige Masse zu einem Konglomerat von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kristallen. Letztere, welche auf Seite 36 als Grenzkristalle bezeichnet wurden, können sich unterhalb dieser Temperatur noch weiter umwandeln. Eine Legierung mit 33% Zink z. B. beginnt bei der Temperatur  $m$  Mischkristalle  $n$  auszuscheiden;

während die Mutterlauge die Zusammensetzungen von  $m$  nach  $B$  durchläuft, verändert sich sowohl das ausgeschiedene als das ausscheidende  $\alpha$ -Kristallkonglomerat von  $n$  nach  $b_2$ . Bei  $n$  bildet sich aus der übriggebliebenen Mutterlauge ein inniges Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kristallen von der Zusammensetzung  $b_2$  und  $b_1$ , worauf die Erstarrung beendet ist. Bei  $o$  tritt die Legierung in den Existenzbereich der  $\alpha$ -Kristalle ein, das heißt, die schon ausgeschiedenen  $\beta$ -Kristalle wandeln sich mit den  $\alpha$ -Kristallen um nach der Gleichung:

$$\alpha\text{-Kristalle } b_2 + \beta\text{-Kristalle } b_1 = \alpha\text{-Kristalle } o.$$

Ist diese Umwandlung quantitativ verlaufen, so besteht die ganze Masse aus homogenen  $\alpha$ -Kristallen.

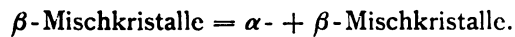
In dieser Weise geht die Erstarrung sämtlicher Schmelzen zwischen  $b_2$  und  $b_1$  vor sich. Die zwischen  $b_1$  und  $B$  liegenden Glieder wandeln sich um wie folgt. (Siehe hierzu Fig. 89, welche den betrachteten Teil

von Fig. 88 in vergrößertem Maßstabe wiedergibt.) Eine Schmelze mit etwa 37% Zink beginnt bei der Temperatur  $g$   $\alpha$ -Kristalle mit  $E$ % Zink auszuscheiden. Bei der Temperatur  $r$  besitzen die ausgeschiedenen Mischkristalle die Zusammensetzung  $b_2$ , die entsprechende Schmelze enthält  $B$ % Zink. Nunmehr erfolgt bei konstanter Temperatur die Umsetzung:



Hierauf kühlt sich die Masse weiter ab, unter Abscheidung von  $\beta$ -Mischkristallen  $b_1s$ , welche aus flüssigen Mutterlaugen  $Bp$  auskristallisieren.

Unterhalb  $s$  besteht die ganze Masse vorerst aus homogenen  $\beta$ -Mischkristallen, bis zur Temperatur  $u$ , wo eine zweite Umsetzung stattfindet:



So entsteht z. B. bei  $v$  die Reaktion



Ähnlich verlaufen die Umwandlungen der zinkreicheren Schmelzen. Jedes geschlossene Feld auf Fig. 88 entspricht dem Existenzbereich bestimmter Kristallarten, welche in das Feld eingetragen sind; die Begrenzungslinien dieser Felder geben die Temperaturen an, bei welchen ein Konglomerat in das nächstliegende übergeht.

Die metallographische Untersuchung der langsam abgekühlten, sowie der abgeschreckten Metallproben ergaben vollkommene Übereinstimmung mit den obigen Darlegungen. Man muß sich jedoch stets vor Augen halten, daß die Umwandlungen von Mischkristallen progressiv sind; wird aber durch beschleunigte Abkühlung die Umwandlung oder Ausgleichung in der Zusammensetzung unterdrückt, so können manche Legierungen ein heterogenes Aussehen zeigen, während ihnen nach dem Erstarrungsbild ein homogenes Aussehen zukommt. Durch nachträgliches Ausglühen bei den entsprechenden Temperaturen, resp. längeres Verweilen in denselben läßt sich dann der unterdrückte Prozeß nachträglich vollenden.

Außer diesen nur aus Kupfer und Zink zusammengesetzten Messingarten werden in der Technik noch einige Spezialsorten benutzt, welche wir hier kurz nach einer Arbeit von L. Guillet<sup>1</sup> besprechen wollen.

1. Das Bleimessing. Gibt man dem Messing einen Zusatz an Blei, so vermindern sich die Festigkeitseigenschaften. Dagegen zeigt das mikrographische Studium, daß die Größe der Kristallkörner herabgemindert wird. In gleichem Maße wird die Legierung leichter bear-

1) L. Guillet, Recherches sur les alliages de cuivre, laitons spéciaux, trempe des bronzes. Bull. de la Soc. d'Enc. pour l'Ind. nat., Januar 1905. Revue de métallurgie, Februar 1905. S. 97.

beitbar und schmiedbar. Bei einem Gehalte von mehr als 5% Blei sickert das letztere während der Warmbearbeitung heraus, während das Gefüge der Legierung ein heterogenes wird.

2. Das Zinnmessing. Solange der Zinngehalt eines Messings unter 2,5% bleibt, ist derselbe im warmen Zustande schmiedbar, doch werden durch die Gegenwart dieses Elementes die Festigkeit, Elastizitätsgrenze, Härte, besonders aber die Sprödigkeit erhöht, die Dehnung und Kontraktion stark herabgemindert. Das Hauptverwendungsgebiet des Messings mit 0,3 bis 1,5% Zinn ist der Schiffbau.

3. Das Manganmessing. Diese häufig unter dem Namen „Manganbronze“ genannte Legierung findet in allen Fällen Anwendung,

in welchen hohe Festigkeit verlangt wird, z. B. bei Schiffschrauben, Druckzylindern. Ferner im Schiffbau wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegen das Seewasser, ihr neutrales Verhalten gegen die Magnetnadel.

4. Das Aluminiummessing. Das Aluminium wird den geschmolzenen Legierungen meistens als Desoxydationsmittel zugesetzt. Ähnlich wie das Mangan, erhöht ein geringer Zusatz von Aluminium die Zerreißfestigkeit, infolgedessen das Verwendungsgebiet des Aluminiummessings etwa dasselbe ist wie das des Manganmessings.

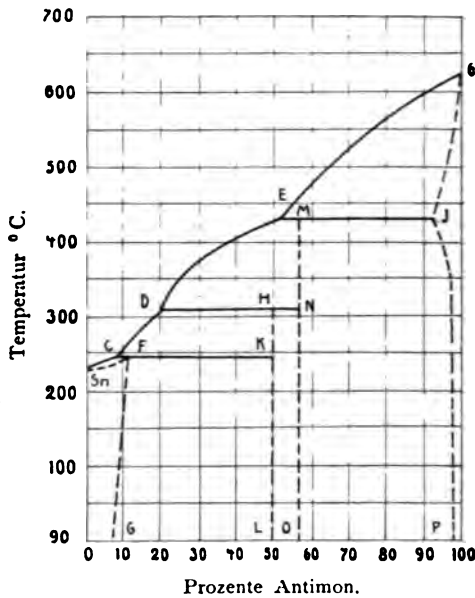


Fig. 90. Erstarrungsbild der Antimon-Zinnlegierungen: nach Reinders.

#### Antimon-Zinn.

Fig. 90 gibt das nach den Versuchen von Reinders<sup>1</sup> aufgezeichnete Erstarrungsbild der Antimon-Zinnlegierungen wieder. Die Kurve der beginnenden Erstarrung  $SuCDESb$  besteht, wie ersichtlich, aus vier Zweigen, deren Knickpunkte bei den Temperaturen 243, 310 und 430°C sowie den Konzentrationen 8, 20 und 51% Antimon liegen. Aus dem Erstarrungsbild scheint hervorzugehen, daß beide Metalle zwei, vielleicht auch drei Verbindungen miteinander eingehen, von welchen zwei mit den reinen Metallen Mischkristalle bilden können.

1) W. Reinders, Über die Legierungen von Antimon und Zinn. Zeitschrift für anorg. Chemie 1900. Bd. 25, S. 113.

Nach Charpy<sup>1</sup> ist die metallographische Untersuchung leicht, wenn man die Reliefpolitur mit einer geringen Einwirkung von Salzsäure verbindet. In den zinnreichen Legierungen kann man große Nadeln erkennen, welche ein Magma durchsetzen, worin man winzige harte Körnchen erkennen kann; nach ihrem Aussehen zu urteilen, bestehen diese Legierungen aus Zinnkristallen in einem Eutektikum.

Eine Legierung mit 10% Antimon zeigt weiße, harte, kubische Kristalle; verdünnte Salzsäure greift nur die Masse an, welche die Kristalle umgibt, und welche sich ebenfalls als Eutektikum erweist. Mit wachsendem Antimongehalte wächst auch die Menge dieser kubischen Kristalle, bis sie bei etwa 50% der einzige Bestandteil der Legierung sind. Sämtliche Legierungen zwischen 45 und 55% zeigen ein ähnliches homogenes Aussehen, woraus Charpy auf die Existenz einer Verbindung mit etwa 50% Antimon schließt.

Bei einem Gehalte von 60% und darüber erscheinen beim Polieren harte kristallinische Nadeln, welche jedoch ein ähnliches Aussehen haben, wie sie bei den Antimon - Wismutlegierungen näher beschrieben sind, d. h. isomorphe Mischkristalle darstellen. Sie werden am besten durch Salpetersäure unter gleichzeitiger Anwendung des elektrischen Stromes zum Vorschein gebracht. Hieraus schließt Charpy darauf, daß Zinn und Antimon eine bestimmte chemische Verbindung  $SbSn$  miteinander eingehen, welche mit Antimon isomorphe Mischkristalle bilden kann.

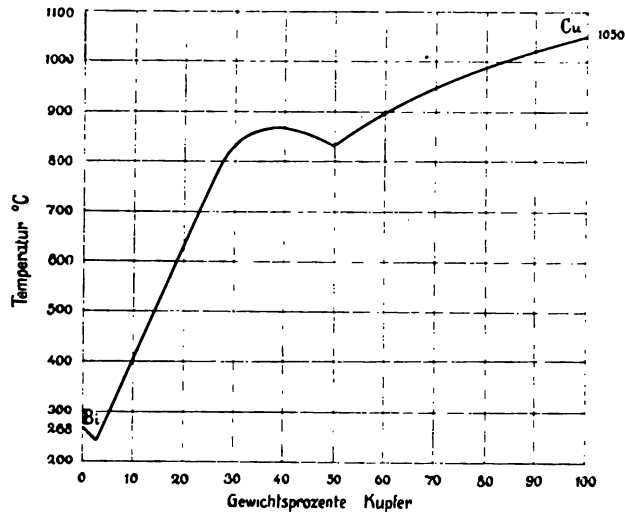


Fig 91. Erstarrungsbild der Kupfer-Wismutlegierungen nach Gautier.

### Kupfer-Wismut.

Die Form der Erstarrungskurve (Fig. 91) nach Gautier<sup>2</sup> scheint darauf hinzudeuten, daß eine chemische Verbindung existiert; die entsprechenden eutektischen Mischungen mit 2,8 und 37% Kupfer erstarren bei 243° C und 885° C.

1) G. Charpy, s. S. 48.

2) S. S. 53 Fußnote 1.

## Kupfer und Nickel.

Die von Gautier<sup>1</sup> festgestellte Schmelzpunktkurve (Fig. 92) zeigt zwei sich in einem Winkel schneidende Äste. Gautier hält diesen Punkt für einen eutektischen. Die in der Technik vielfach verwandten Legierungen Neusilber, Alpacka, Alfenide sind Kupfernickellegierungen mit einem gewissen Gehalt an Zink.

## Silber-Zink.

Über die Legierungen des Silbers mit dem Zink sind von Gautier<sup>2</sup>, besonders aber Heycock und Neville<sup>3</sup>, detaillierte Untersuchungen angestellt worden. Das von letzteren aufgestellte Erstarrungsbild ist in Fig. 93 wiedergegeben. Von dem Schmelzpunkte des reinen Silbers

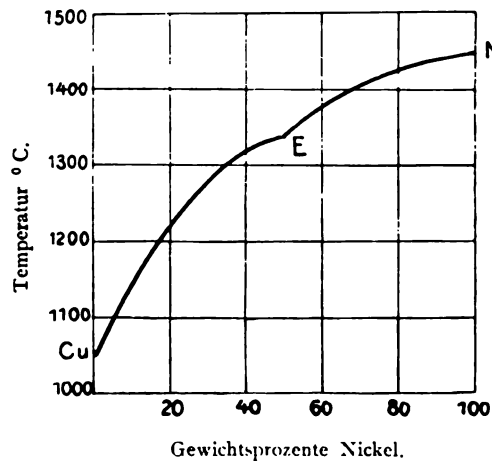


Fig. 92. Erstarrungsbild der Kupfer-Nickellegierungen nach Gautier.

bis zu einem Gehalte von 37,5 Atomprozenten Zink sinkt die Kurve der beginnenden Erstarrung in nahezu gerader Linie bis zu einer Temperatur von  $710^{\circ}$  C. Anschließend hieran folgen die Äste *AB*, *BC*, *CD*, *DZn*. Aus der Gestalt dieser Kurve läßt sich vermuten, daß beide Metalle eine oder mehrere chemische Verbindungen miteinander eingehen, deren Formeln sich jedoch ohne weitere Untersuchungen nicht mit Sicherheit herleiten lassen. Da durch den Zusatz geringer Mengen von Silber der Er-

starrungspunkt des Zinkes erhöht wird, ist anzunehmen, daß eine der Verbindungen mit dem Zink Mischkristalle bildet. Die von Charpy<sup>4</sup> durchgeführte metallographische Untersuchung verschiedener Zink-Silberlegierungen bestätigt diesen Schluß. Legierungen mit etwa 30—40% Zink sind äußerst hart und homogen aufgebaut. Sowohl zinkärmere als auch zinkreiche Legierungen erweisen sich als heterogen. Als Ätzmittel empfiehlt Charpy Schwefelwasserstoff für die zinkarmen, Kalilauge für die zinkreicheren Legierungen.

1) H. Gautier, Recherches sur la fusibilité des alliages métalliques. Contribution à l'étude des alliages.

2) Gautier, s. S. 53 Fußnote 1.

3) Heycock und Neville, s. S. 55 Fußnote 2.

4) Charpy, s. S. 54 Fußnote 3.

## Kupfer-Zinn. (Bronzen.)

Die Untersuchungen über diese für die Industrie sehr wichtige Reihe von Legierungen, welche bereits Behrens,<sup>1</sup> Thurston,<sup>2</sup> Le Chatelier<sup>3</sup> unternommen hatten, ließen erkennen, daß dieses System außergewöhnlich kompliziert sei. Le Chatelier hatte eine Schmelzpunktskurve aufgestellt, welche aus drei Ästen bestand; die Winkel befanden sich in der Nähe von 3 und 72% Kupfer; der mittlere Ast wies kein Maximum auf. Auf Grund chemischer Untersuchungen von Le Chatelier<sup>3</sup>, Messungen der elektrischen Leitfähigkeit durch Matthiessen, Bestimmungen des spezifischen Gewichtes und der Ausdehnungskoeffizienten von Riche und Crace-Calvert ließ sich die Existenz einer chemischen Verbindung von der Formel  $\text{SnCu}_3$  annehmen.

Später wurden die Untersuchungen über die Vorgänge bei der Erstarrung und weiteren Abkühlung der Legierungen von Roberts-Austen<sup>4</sup> und Stansfield wiederholt. Beide Forscher stellten ein etwas vollständigeres Erstarrungsbild auf, doch gelang es nicht, alle Erscheinungen einwandfrei zu erklären. Die mikroskopische Untersuchung

des Gefüges von Behrens, Charpy vermochte auch nicht, allen gefundenen Gefügebestandteilen einen Platz in dem Erstarrungsbild anzuweisen.

Im Jahre 1903 veröffentlichten Heycock und Neville<sup>5</sup> ihre Untersuchungen, welche sich sowohl auf das thermische als auch auf das metallographische Verhalten der ganzen Reihe erstreckten.

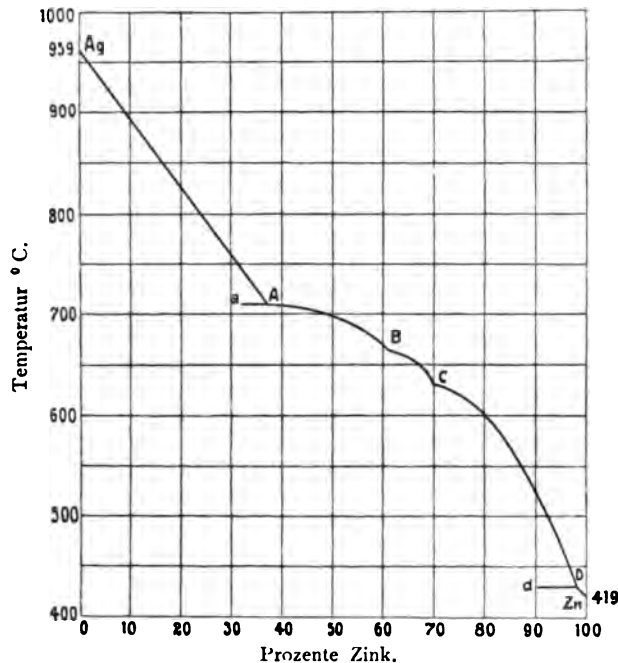


Fig. 93. Erstarrungsbild der Silber-Zinnlegierungen nach Heycock und Neville.

- 1) Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen.
- 2) Thurston, A Treatise on Brasses, Bronzes and other Alloys.
- 3) Le Chatelier, Les alliages métalliques. Revue générale des sciences 1895.
- 4) Roberts-Austen, Third and Fourth Report to the Alloys Research Committee Proc. Inst. Mech. Engineers 1895. 1897.
- 5) C. T. Heycock und F. H. Neville, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. (A) CCII 1903. (S. 1—69.)

Fig. 94 gibt das von beiden Forschern aufgestellte Erstarrungsbild wieder. Die Kurve der beginnenden Erstarrung *ABLCDEFGHIK*

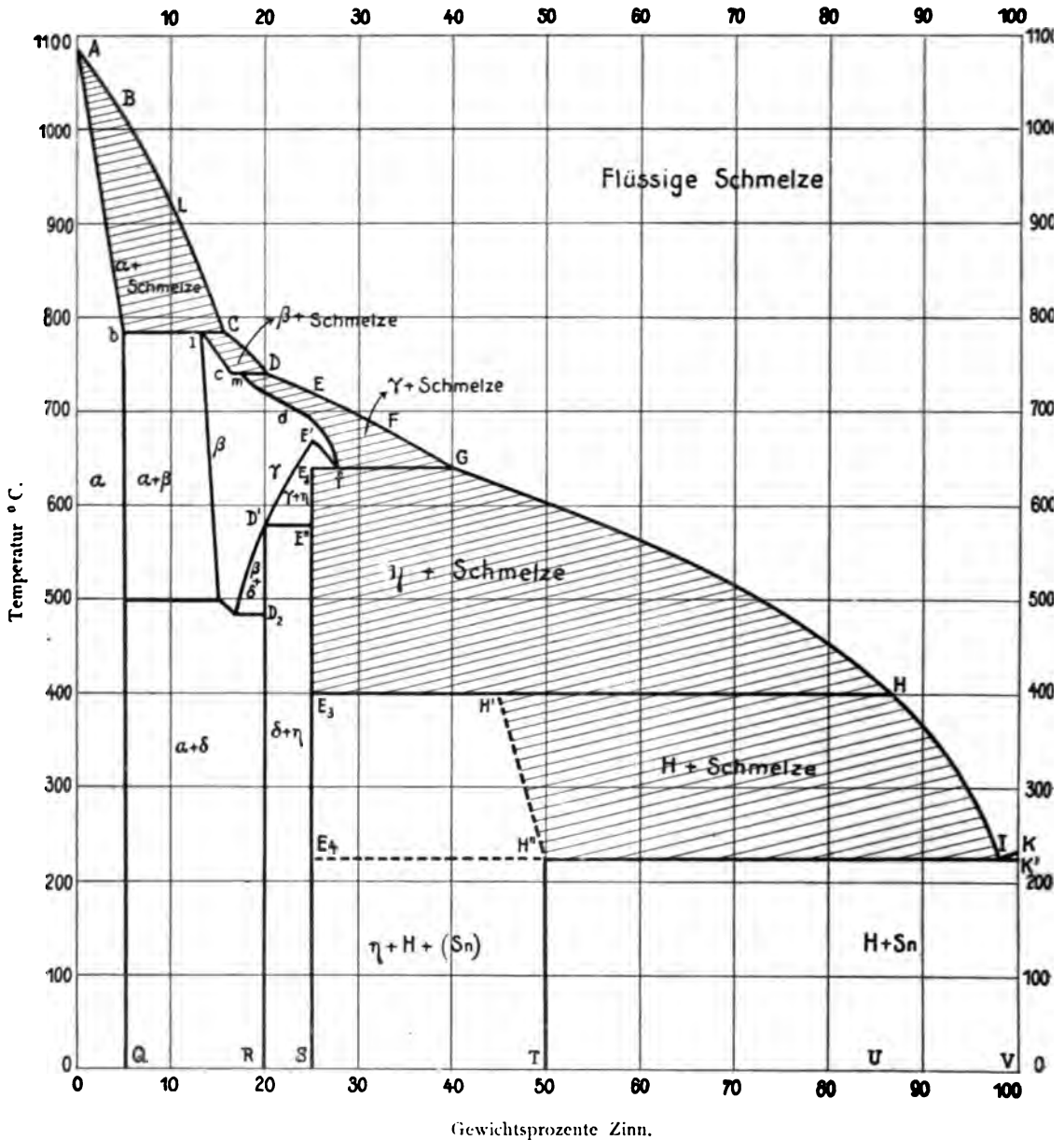


Fig. 94. Zustandsdiagramm der Kupfer-Zinnlegierungen nach Heycock und Neville.

(liquidus) zeigt plötzliche Richtungsänderungen in den Punkten *C, D, G, H, I*. Oberhalb derselben besteht die Legierung aus homogener flüssiger Schmelze, unmittelbar unterhalb aus einem Gemisch von Schmelze und

fester Kristallmasse. Je mehr man sich der Linie der vollendeten Erstarrung  $AbcdefE_2E_3H'H''K'$  (solidus) nähert, nimmt die Menge der festen Kristalle zu, bis bei den dieser Linie entsprechenden Temperaturen die ganze Masse fest geworden ist. Die Bestimmung der letzteren Linie ist auf thermischem Wege allein nicht möglich. Man gelangt leichter zum Ziel, wenn man die Proben bei verschiedenen Temperaturen abschreckt. Diejenigen Kristalle nun, welche sich vor dem Augenblicke des Abschreckens bereits abgeschieden hatten, sind viel größer als diejenigen, welche während der raschen Abkühlung gebildet werden. Die einzelnen Punkte der solidus-Linie konnten auf diesem Wege ziemlich genau bestimmt werden, ausgenommen  $m$ . Der genaue Verlauf des Astes  $Ab$  ist etwas unsicher, da es sehr schwer war, ein Gleichgewicht der entsprechenden Legierungen zu erhalten, d. h. die Vollendung aller diesem Intervall zukommenden Veränderungen zur Durchführung zu bringen. Aus demselben Grunde dürften die Punkte  $lemdf$  um einige Grade zu tief liegen. Endlich muß die Linie  $E_2E_3$ , welche hier vertikal gezogen ist, in Wirklichkeit eine leichte Biegung zeigen; während  $H'$  mit Sicherheit bekannt ist, ist dies für  $H''$  nicht der Fall. Da manche Umwandlungen, z. B. zwischen  $cd$  und  $H$ , mit außerordentlicher Langsamkeit vor sich gehen, wurde die Abkühlung bis zum Abschreckpunkte ebenfalls so stark verlangsamt (manchmal 24 Stunden und darüber), daß die Gefügeveränderungen wirklich alle stattfinden konnten.

Die Fläche unterhalb der Linie der beginnenden Erstarrung wird nun von einem Liniensystem in eine Anzahl geschlossener Felder geteilt, von denen ein jedes einer bestimmten Gefügeanordnung entspricht.

In den schraffierten Feldern stehen flüssige Schmelze und Mischkristalle miteinander im Gleichgewicht. Die verschiedenen in dem System auftretenden Kristalltypen sind mit den Buchstaben  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, d, H$  bezeichnet.

Die  $\alpha$ -Kristalle sind feste Lösungen, welche anscheinend mit dem Kupfer isomorph sind; sie enthalten 0 bis 9% Zinn. Die  $\beta$ -Kristalle sind ebenfalls feste Lösungen mit 22,5 bis 27% Zinn. Zwischen 9 und 22,5% besteht eine Lücke in der Mischungsreihe, indem es keine homogenen Lösungen in diesem Bereiche gibt. Die  $\gamma$ -Kristalle sind ebenfalls feste Lösungen von Kupfer und Zinn, welche sich jedoch von den beiden vorhergehenden wahrscheinlich durch ein verschiedenes Kristallsystem unterscheiden; ihre Zusammensetzung schwankt zwischen 28 und 57% Zinn. Der Bestandteil  $\delta$  weist eine ausgezeichnete kristallinische Struktur auf und sieht überall, wo er vorkommt, gleichmäßig aus. Er ist wahrscheinlich eine Verbindung von der Formel  $Cu_4Sn$ . Der Bestandteil  $\eta$  erscheint in großen lamellaren Kristallen, welche vielfach von ebenen Flächen, welche sich unter bestimmten Winkeln schneiden, begrenzt sind. In allen Legierungen zwischen  $E$  und  $H$  läßt sich  $\eta$

7\*



nachweisen: er entspricht der Verbindung  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Auch zwischen  $D$  und  $E$  erscheint er mit denselben Kristallformen, doch scheint dasselbst seine Zusammensetzung etwas verschieden zu sein; in diesem Gebiet dürfte er als feste Lösung vorkommen. Der Körper  $H$  nähert sich in seiner Zusammensetzung der Verbindung  $\text{CuSn}$ : zwar zeigt seine Analyse stets einen etwas höheren, aber konstanten Kupfergehalt, als der Formel entspricht, doch ist es möglich, daß die  $\text{CuSn}$ -Kristalle etwas  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  in fester Lösung halten können.

Zu den aus der flüssigen Schmelze primär ausgeschiedenen Bestandteilen gehören:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$  und  $H$ . Die Substanz  $\delta$  scheidet sich nie direkt aus der Flüssigkeit ab, sondern entsteht aus der wechselseitigen Einwirkung der festen Lösungen  $\beta$  und  $\gamma$ .

Außer  $\beta$  und  $\gamma$  können alle diese Bestandteile unter gewissen Bedingungen auch bei gewöhnlicher Temperatur bestehen und lassen sich infolgedessen an nicht abgeschreckten Stücken nachweisen, während die beiden erstgenannten nur in abgeschreckten Materialien vorkommen können.

Die metallographische Untersuchung bestätigt in allen Stücken die oben dargelegten Anschauungen über die Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge dieses Systems, welches ein interessantes Beispiel für die Roozeboomschen Ansichten über Bildung und Umwandlung von Mischkristallen bietet.

An dieser Stelle soll noch auf eine interessante Studie von Heyn und Bauer<sup>1</sup> hingewiesen werden, in welcher der Einfluß des Sauerstoffs auf Kleingefüge von Bronzen erforscht und der Nachweis geführt wird, daß die Gegenwart von Sauerstoff zur Bildung von Zinnsäure Veranlassung gibt.

## II. Die ternären Legierungen.

Auf Seite 45 wurde gezeigt, in welcher Weise man auf graphischem Wege die Zusammensetzung ternärer Legierungen darstellt. Es soll nunmehr auch ein Verfahren angeführt werden, mittels welchem man das Erstarrungsbild solcher Gemische übersichtlich vor Augen führen kann. Die einfachste Methode hierfür würde darin bestehen, daß man an den Punkten des Dreiecks, welche den in Frage stehenden Legierungen entsprechen, Senkrechte zur Bildebene errichtet und die Erstarrungs- und Umwandlungspunkte auf dieser Senkrechten einträgt. Man erhält auf diese Weise eine Raumfigur, welche als solche klar genug ist, um eine Übersicht zu ermöglichen. Ihr Hauptnachteil besteht darin, daß sie sich in der Ebene nur unvollkommen darstellen läßt.

Man hilft sich nun in der Art, daß man, ähnlich wie in der Geodäsie, in verschiedene Höhen horizontale Ebenen legt und deren Schnitt-

<sup>1</sup>) Heyn und Bauer, Kupfer, Zinn und Sauerstoff. Ztschft. f. anorg. Chemie 1905. Bd. 45 S. 52.

linien mit der Fläche auf die Dreiecksebene projiziert. Auf diese Weise entsteht ein System von Kurven, sogenannten Isothermen. Vollständig ist diese Methode aus dem Grunde nicht, da man, eines klaren Bildes wegen, nur ein System von Isothermen, z. B. dasjenige der Fläche der beginnenden Erstarrung, eintragen kann. Für die tiefer liegenden Flächen, also diejenigen, welche den eutektischen Kristallisationen, den polymorphen Umwandlungen entsprechen, müssen besondere Isothermenscharen konstruiert werden.

### Blei-Wismut-Zinn.

Fig. 95 zeigt die nach den Bestimmungen von Charpy<sup>1</sup> wiedergegebene Isothermenschar (punktierte Linien) der Fläche beginnender

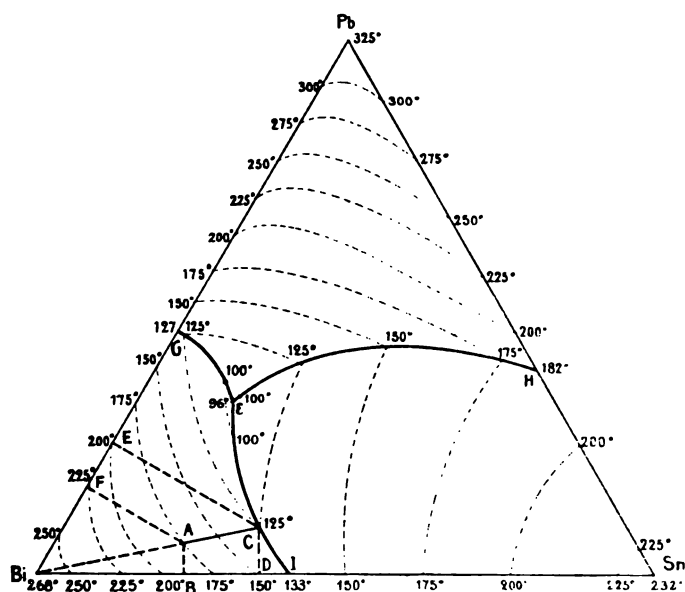


Fig. 95. Isothermen der Fläche beginnender Erstarrung der Blei-Wismut-Zinnlegierungen nach Charpy.

Erstarrung der Blei-Wismut-Zinnlegierungen. Das Dreieck  $Pb\ Sn\ Bi$  wird durch die Linien  $G\epsilon$ ,  $H\epsilon$ ,  $I\epsilon$  in drei Bereiche geteilt, welche der primären Ausscheidung einer der drei reinen Komponenten entsprechen.

Betrachten wir zunächst eine Legierung von der Zusammensetzung  $A$ . Der diese Legierung darstellende Punkt liegt in dem Bereiche  $Bi\ G\epsilon\ I$  auf der Isotherme  $175^\circ$ . Bei dieser Temperatur beginnt demnach reines Wismut aus der Legierung auszuscheiden. Hierdurch wird die letztere

<sup>1</sup>) G. Charpy, Étude sur les alliages blancs dits antifriccion. Contribution à l'étude des alliages 1901, S. 200. Paris, Chamerot et Renouard.

ärmer an Wismut, doch bleibt das Verhältnis  $\frac{\text{Zinngewicht}}{\text{Bleigewicht}}$  konstant.

Nach den auf S. 45 gegebenen Erklärungen ist der Zinngehalt =  $AF\%$ ,  
der Bleigehalt =  $AB\%$ .

Das Verhältnis beider ist demnach:

$$\frac{AF}{AB}$$

Damit nun dieses Verhältnis konstant bleibe, muß bei fortschreitender Wismutausscheidung die Zusammensetzung der Legierung sich nach der Geraden  $BiAC$  verschieben, da nur in dem Falle die Bedingung:

$$\frac{AF}{AB} = \text{konst.}$$

gewährleistet ist.

Im Punkte  $C$  trifft diese Gerade auf die Isotherme  $125^\circ$ , gleichzeitig auf die Linie  $I\epsilon$ . Nunmehr scheidet sich ein eutektisches Gemisch von Wismut und Zinn aus, die Zusammensetzung des Gemisches verschiebt sich auf der Linie  $I\epsilon$ , bis schließlich bei  $96^\circ C$  die Zusammensetzung  $\epsilon$  des ternären Eutektikums Blei-Wismut-Zinn erreicht ist. Dies letztere besteht aus:

$$\begin{array}{l} 32\% \text{ Blei,} \\ 15,5\% \text{ „ Zinn,} \\ 51,5\% \text{ „ Wismut.} \end{array}$$

Eine Legierung von dieser Zusammensetzung erstarrt also bei  $96^\circ C$  zu einem ternären eutektischen Konglomerate.

Die von Charpy vorgenommene mikroskopische Untersuchung dieser ternären Legierungen bestätigt durchaus die Ansicht über den Verlauf der Erstarrung. So zeigt z. B. die Legierung  $A$  nach dem Polieren und leichten Anätzen mit verdünnter Salzsäure große Platten von metallischem Wismut, entsprechend den zwischen  $175^\circ$  und  $125^\circ$  ausgeschiedenen Wismutkristallen. Letztere sind umgeben von einer Schicht, welche aus einem innigen Gemisch von Wismut und Zinnlamellen besteht und dem zwischen  $125^\circ$  und  $96^\circ$  abgeschiedenen binären Bi-Sn-Eutektikum entspricht.

Eine dunkle Masse, welche bei stärkerer Vergrößerung helle Wismutkriställchen, dunkle von Säure angeätzte Zinnlamellen, und helle mit Bleichlorid überzogene Bleiteilchen aufweist, füllt den zwischen dem Bi-Sn-Eutektikum bleibenden Zwischenraum aus. Es ist dies das bei  $\epsilon$  erstarrte ternäre Eutektikum. Die Abkühlungskurve der Legierung  $A$  weist drei Haltepunkte auf, entsprechend der Kristallisation von Wismut, Bi-Sn-Eutektikum und Bi-Sn-Pb-Eutektikum.

#### Die Lagermetalle.

Die Charpysche Untersuchung der Blei-Zinn-Wismutlegierungen kann als Muster dafür dienen, in welcher Weise die ternären Legie-

rungen untersucht werden können. Solche systematische Untersuchungen würden nicht nur sehr interessant sein, sondern auch von direktem Nutzen, da diese Legierungen als Lagermetalle im Maschinenbau die ausgedehnteste Verwendung finden. In letzter Zeit kommen eine Unmenge verschiedener Metalle unter den seltsamsten Namen auf den Markt; häufig genug steht der Käufer ratlos da, weil die Angaben, welche ihm über das angebotene Metall gemacht werden, ihm wenig oder gar nichts über das Verhalten des Metalles bei der Verwendung als Lagermetall sagen.

Es soll daher im folgenden gezeigt werden, welche Eigenschaften eine Legierung besitzen muß, um der Abnutzung im Betriebe nach Möglichkeit zu widerstehen.

Man denke sich eine Welle, welche in einer genau abgedrehten Lagerschale ruht. Zwischen Welle und Schale befindet sich eine Schicht Öl, so daß für den Fall, wo Zapfen und Lagerschale mathematisch aufeinandergepaßt sind, die Natur des Lagermetalles vollkommen gleichgültig wäre. Praktisch ist eine solche Übereinstimmung nicht zu erzielen, besonders wenn eine Welle von mehreren Lagern unterstützt wird. Ferner nutzt sich, wahrscheinlich durch den im Schmieröl suspendierten Staub, das Lagermetall ab, und zwar stets in der vorherrschenden Bewegungsrichtung. Auf alle Fälle kommt es vor, daß in gewissen Punkten durch den spezifisch hohen Lagerdruck das Schmieröl herausgepreßt und eine unmittelbare Berührung zwischen Zapfen und Lagermetall hervorgerufen wird. Von der Natur des letzteren wird es nun hauptsächlich abhängen, ob eine teilweise Zerstörung der Schalen oder ein Ausgleich der Form stattfindet. Besteht das Lagermetall aus einem homogenen weichen Körper, etwa Blei, so ist der Reibungskoeffizient sehr hoch und es liegt die Gefahr vor, daß einzelne Metallteilchen losgerissen werden, sich fest an den Zapfen setzen (fressen) und durch die unaufhörliche Reibung die Temperatur des Lagers steigern, wodurch das Metall erweicht und schließlich durch den Zapfendruck herausgepreßt wird. Würde man dagegen die Schalen aus hartem Material herstellen, so vermindert sich allerdings der Reibungskoeffizient, doch bleibt wegen der Unnachgiebigkeit des Metalles die Reibung auf wenige Punkte beschränkt, wodurch ebenfalls die Gefahr des Heißlaufens stark erhöht wird. Am vorteilhaftesten wirkt offenbar ein Lagermetall, welches aus harten Körnern, umgeben von einer weichen plastischen Grundmasse, besteht. Wird aus irgend einem Grunde der Lagerdruck an einem Punkte zu hoch, so werden die Körner in die plastische Muttermasse hineingedrückt; auf diese Weise schmiegt sich die Form der Schale derjenigen des Zapfens genau an.

Anders, wenn weiche Körner in einer harten Muttermasse liegen. Erstere werden rasch abgenutzt, wodurch der Flächendruck pro Einheit

auf die harte Grundmasse wächst. Da die letztere zu hart ist, um sich der Zapfenform genau anzuschmiegen, ist die Gefahr des Heißlaufens auch hier sehr groß.

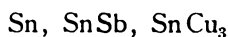
Die Weißmetalle sind nun im allgemeinen solche der ersten Art, die Bronzen dagegen gehören der zweiten Art an. Bei den Weißmetallen liegen harte Kristalle von irgend einer Verbindung in einem plastischen Eutektikum, während bei den Bronzen weiche Kupferkristalle in ein hartes Eutektikum eingebettet sind.

#### Antimon-Kupfer-Zinn.

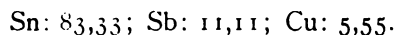
Bekanntlich ist in den Legierungen des Antimons mit dem Zinn bei einem Gehalte von 10 bis 40% Antimon eine kubisch kristallisierende Verbindung von der Formel  $\text{SbSn}$  enthalten. Diese Kristalle sind hart und erscheinen bei der Ätzung mit Salzsäure glänzend auf dunklem Grunde.

Zwischen 5 und 50% Kupfer enthalten die Kupfer-Zinnlegierungen einen harten Bestandteil  $\text{SnCu}_3$ , welcher von einem Eutektikum  $\text{Sn}$ ,  $\text{SnCu}_3$  umgeben ist.

Da die in den ternären Gemischen Antimon-Kupfer-Zinn auftretenden Kristalle den oben beschriebenen identisch und keine andern nachzuweisen sind, können wir annehmen, daß sich ternäre Verbindungen nicht bilden, die Systeme, wenigstens soweit sie reich an Zinn sind, sich genau verhalten, als wenn sie aus



bestünden. Eine große Anzahl verschiedener Legierungen sind von Charpy<sup>1</sup> auf Druckfestigkeit untersucht worden. Hierbei scheint die Gegenwart der Verbindung  $\text{SnCu}_3$  dem Metalle größere Sprödigkeit zu verleihen, als die Verbindung  $\text{SnSb}$ . Diejenige Legierung, welche bei hoher Druckfestigkeit geringe Sprödigkeit aufweist, hat nach Charpy die Zusammensetzung



Im übrigen ist die Geschwindigkeit der Abkühlung der Legierung von sehr großem Einfluß sowohl auf die Druckfestigkeit der Legierungen, als auf die Korngröße der darin enthaltenen Verbindungen.

#### Antimon-Blei-Zinn.

Von diesen drei Metallen bilden nur das Antimon und das Zinn eine Verbindung von der Formel  $\text{SbSn}$ , welche mit dem Antimon eine feste Lösung bilden kann. Infolgedessen unterscheidet sich das Gefüge

1) S. S. 105 Fußnote 1.

der ternären Legierung im Aussehen wenig oder nicht von demjenigen des binären Systems Antimon-Blei. Die Gegenwart der festen Lösung hat jedoch die Eigenschaft, den Legierungen eine höhere Druckfestigkeit zu verleihen, wodurch dieselben als Lagermetalle geeigneter werden, als die binären Legierungen Antimon-Blei. Empfehlenswert sind folgende Gehalte:

Sn: 10 bis 20 %,  
 Sb: 10 „ 18 %,  
 Blei: Rest.

#### Antimon-Kupfer-Blei.

Da Kupfer und Blei beim Zusammenschmelzen sich in zwei Schichten trennen, eine bleireiche mit geringem Kupfergehalte und eine kupferreiche mit wenig Blei, treten auch bei den ternären Systemen Saigerungserscheinungen leicht auf. Hieraus ergibt sich, daß ein gleichzeitiger hoher Kupfer- und Bleigehalt der Lagermetalle zu vermeiden ist.

#### Antimon-Zinn-Zink.

Da auch diese Legierungen keine ternäre Verbindung miteinander einzugehen scheinen, wie dies aus den mikroskopischen Untersuchungen von Charpy<sup>1</sup> hervorgeht, würden bei diesen Legierungen drei Gruppen zu unterscheiden sein, je nachdem der zuerst auskristallisierende Bestandteil reines Antimon, reines Zinn oder die Antimon-Zinkverbindung ist. Als Lagermetalle eignen sich am besten die zur letzten Gruppe gehörigen Legierungen etwa mit

10—15 % Zinn,  
 10—15 % Antimon,  
 80—70 % Zink.

## Die Praxis der Metallmikroskopie.

### Die Herstellung der Schiffe.

Die unter dem Mikroskope zu beobachtende Fläche muß vollkommen eben sein und darf vor dem Ätzen keinerlei von äußern Einflüssen herrührende Unregelmäßigkeiten (Risse und dergl.) aufweisen.

1) G. Charpy, Étude sur les alliages blancs dits antifricition. Contribution à l'étude des alliages 1901. S. 203. Paris, Chamerot et Renouard.

Während des Schleifens müssen sowohl die harten, als auch die weichen Gefügebestandteile gleichmäßig rasch abgenutzt werden. Geschieht dieses nicht, sondern werden die weichen Teile rascher herausgearbeitet, so entsteht ein zu starkes Relief, *d* auf der Schlißfläche, und es ist nicht möglich, ein gleichmäßig scharfes Bild unter dem Mikroskop zu erzielen.

Von dem zu untersuchenden Material verschafft man sich zunächst ein Stückchen, etwa von den Abmessungen  $1 \times 1 \times \frac{1}{2}$  cm. Kann man das Material bearbeiten, so schneidet man das Stückchen mittels Säge ab, feilt es mit Grob- und Schlichtfeile eben und schrägt die Kanten und Ecken ab, um bei den späteren Operationen ein Einreißen des Tuches zu vermeiden. Ist das Material zu hart, um durch die Feile bearbeitet zu werden (gehärteter Stahl, weißes Roheisen), so sucht man durch Abschlagen ein geeignetes Stück zu bekommen, und schleift auf einer groben langsam rotierenden Schmirgelscheibe eine Fläche an. Von großer Wichtigkeit ist hierbei das Kühlhalten der Probe, da durch die etwa entwickelte Wärme Veränderungen im Gefüge entstehen können (Anlassen von glashartem Stahl und dergl.). Man verfährt am besten so, daß man neben die Schmirgelscheibe ein Gefäß mit Wasser stellt, in welches man etwa alle zehn Sekunden das Schlißstück für einen Augenblick taucht.

Hat man auf diese Weise den Schliß vorbereitet, so kann man zum Feinschleifen verschiedene Methoden anwenden, welche sich voneinander nur durch die Art und Reihenfolge der Schleifmaterialien unterscheiden. (Literatur Fußnoten S. 106 und 107.)

Nachstehend seien zwei Methoden genauer beschrieben, die erste ist von Prof. Martens ausgearbeitet, die zweite von H. Le Chatelier.

1. Methode von Martens. Das nach den obigen Angaben mittels Feile oder Schmirgelscheibe vorbereitete Metallstück wird durch Abwaschen von etwa anhängenden groben Schmirgelkörnern befreit und auf vertikal rotierenden, mit Schmirgelpapier beklebten Holzscheiben weiter geschliffen. Sehr gut eignet sich hierzu die Marke „Hubert“ in den Körnungen: 3, 2, 1 G, 1 M, 1 F, 0, 00.

---

1) H. Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. 1894. S. 7—10.

2) F. Osmond, Methode générale pour l'Analyse micrographique des aciers au Carbone. Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale 1895. Mai. — Contribution à l'étude des alliages. 1901. Paris, Chamerot et Renouard S. 278. Deutsch von L. Heurich. Verlag Knapp, Halle.

3) H. Le Chatelier, La technique de la métallographie microscopique. Contribution à l'étude des alliages 1901, S. 421. Paris, Chamerot et Renouard. Revue de métallurgie 1905. Juli. S. 528.

Die Scheiben, welche mit einer Geschwindigkeit von etwa 400 Touren pro Minute rotieren, müssen vollkommen eben sein; um ein Verziehen durch Feuchtigkeit zu vermeiden, werden sie aus verschiedenen gegeneinander versetzten Lagen Holz zusammengeleimt. Ist das Schmirgelpapier auf einer Scheibe abgenutzt, so dreht man dasselbe mit einem Drehstahle ab, glättet die Fläche mit Glaspapier und leimt mit filtriertem Leim (um Knotenbildung zu vermeiden) ein neues Blatt Schmirgelpapier auf.

Während des Schleifens hält man den Schliff so, daß nur Schleifrippen in einer Richtung entstehen. Man muß so lange auf einer bestimmten Schmirgelnummer schleifen, bis die Risse von der vorhergehenden vollkommen verschwunden sind. Um dies zu erkennen, verdreht man jedesmal den Schliff so, daß die neu erzeugten Schleifrisse senkrecht zu den vorhandenen stehen. Sind von den letzteren keine mehr zu erkennen, darf man erst zu der nächstfeineren Schmirgelnummer übergehen.

Ist endlich der Schliff mit der Körnung 00 geschliffen, so ersetzt man die Schmirgelscheiben durch eine mit Tuch überzogene Holzscheibe, auf welche mittels Pinsels aufgeschlämmtes Juwelierrot aufgetragen wird. Unter stetem Drehen schleift man hierauf das Schliffstück, bis auch die letzten Risse des Schmirgels Nr. 00 verschwunden sind, und die zu beobachtende Fläche poliert erscheint. Auch unter dem Mikroskop betrachtet darf sie keine Risse mehr aufweisen. Die Zeit, welche zur Fertigstellung eines Schliffes erfordert ist, ändert sich etwas mit der Härte des Materiales, doch kann man annehmen, daß  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden wohl das erreichbare Minimum sind.

In vielen Fällen gelangt man rascher zum Ziel mit der

## 2. Methode von Le Chatelier.

Ist das Metallstück mittels Feile oder Schmirgelscheibe vorbereitet, so wird die Schifflfläche zuerst feingeschliffen, sodann poliert.

### a) Das Feinschleifen.

Man schneidet sich kleine Bogen (20×20 cm) grobes (z. B. Hubert 1 G) und feines (00) Schmirgelpapier. Eine geschliffene Glasplatte als Unterlage nehmend, reibt man die zu schleifende Fläche auf 1 G hin und her, bis die Risse der vorhergehenden Behandlung verschwunden sind. Dann geht man zu 00 über, bis sich keine Spuren von 1 G mehr zeigen; dies ist meistens der Fall, nachdem man 250 bis 400 Mal hin und her gerieben hat.

1) J. E. Stead, Practical metallography. Proceeding Cleveland Institution of Engineers 1900. Februar. — The Metallographist. III, S. 220.

2) G. Charpy, Étude microscopique des alliages métalliques. Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale. — The Metallographist. I, S. 87.



Die nun folgenden Operationen geschehen auf Tuch, welches auf einer Unterlage aus Glas festgespannt ist. Le Chatelier<sup>1</sup> benutzt hierfür kleine Brettchen (Fig. 96). Um die geschliffene Spiegelglasplatte *e*, über welche das Tuch, Flanel, gespannt wird, befinden sich in dem Brettchen *e* Aussparungen, in welche federnde Holzleisten *d* passen. Diese letzteren dienen dazu, das Tuch *f* zu spannen und festzuhalten. Von diesen Brettchen bereitet man sich zwei vor.

Das erstere dient dazu, eine größere Schmirgelsorte aufzunehmen. Man benutzt hierzu einen unter dem Namen *Emeri potée 1 minute* erhältliche Schmirgelsorte<sup>2</sup>, welche man vor dem Gebrauche durch ein

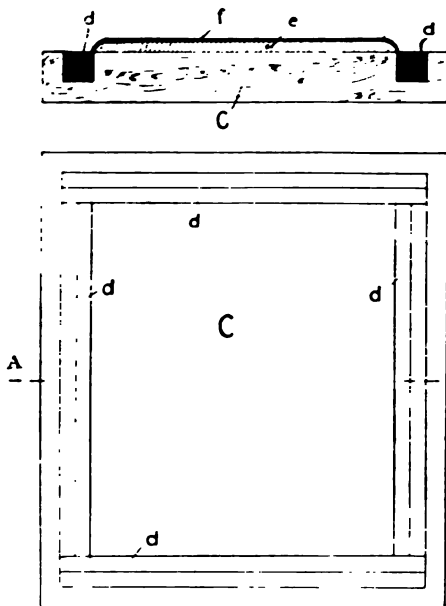


Fig. 96.

Schleifbrett. Schnitt AB und Draufsicht.

feines Sieb (1200 Masch. a. d. qcm) durchsiebt und in einer mit Gummistopfen wohlverschlossenen Flasche aufbewahrt. Von diesem Pulver bringt man etwa 5 g auf das Tuch eines Polierbrettchens und verreibt es mit dem Finger, so daß der Schmirgel in die Tuchmaschen eindringt und dieselben ausfüllt. Sodann gießt man etwas Seifenlösung darauf und verteilt auch diese gleichmäßig auf eine größere Fläche. Die Seifenlösung stellt man sich her, indem man eine reine Seife (z. B. venetianische Seife, Toiletteseife) in kochendem Wasser auflöst und die Lösung durch ein Faltenfilter in eine Flasche filtriert, welche ebenfalls sorgfältig verschlossen werden muß. Nach dem Erkalten

muß die Lösung dickflüssig sein. Auf dem mit diesem Schmirgelbrei getränkten Tuche wird das Schliffstück so lange hin und her gerieben, bis die Striche von oo verschwunden sind.

Das feinere Material, mit welchem das Tuch des zweiten Brettchens gesättigt wird, bereitet man wie folgt: Käuflichen Schmirgel *Emeri potée 120 minutes* siebt man durch ein feines Sieb (2000 Maschen pro qcm) und verarbeitet das gesiebte Material in dem folgenden Schlammapparat (Fig. 95).

1) H. Le Chatelier, Sur la technique de la métallographie microscopique. Revue de métallurgie 1905. Juli. S. 528.

2) Zu beziehen von: Poulenc Frères. 122, Brd. St. Germain, Paris.

Eine Glasröhre *a* (ca. 40 cm hoch, 50 mm lichte Weite) ist oben und unten durch Gummistopfen *b* verschlossen. Der untere Stopfen trägt in einer Durchbohrung einen kleinen Glastrichter *c*, dessen Röhre unten herausragt und dessen Konus in das Glasrohr mit wenig Spielraum (1 bis 2 mm) paßt. Die Öffnung des Konus ist mit einem Drahtnetz *d* verschlossen. Das durch einen Gummischlauch *e* hinzugeleitete (destillierte) Wasser wird durch das Netz verteilt; auf diese Weise erzeugt man von Anfang an eine gleichmäßige Geschwindigkeit des aufsteigenden Wassers. Etwas höher wie dieser Glastrichter steht ein aus Kupferblech gefertigter Doppelkegel *hi* von folgender Ausführung. Man stellt einen Kegel (Fig. 97) *abc* her, in welchem  $bd = 3ad$  ist.

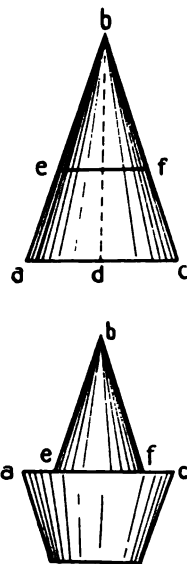


Fig. 97. Konus zum Verteilen des Schmirgelschlammes.

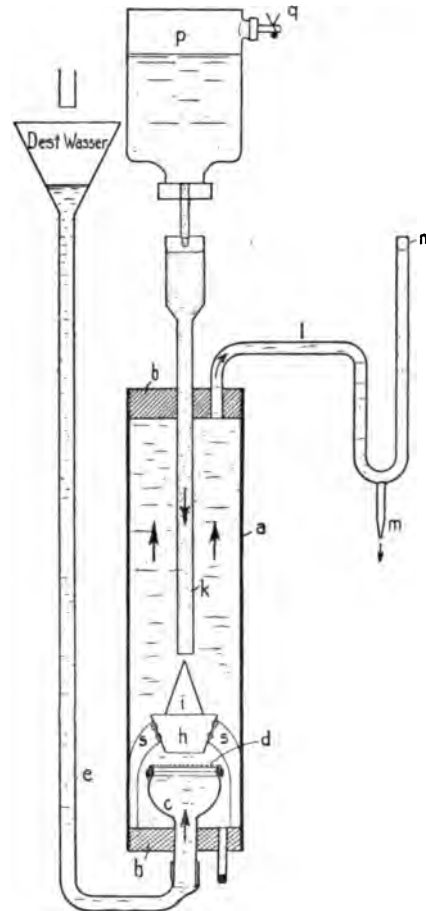


Fig. 98. Schmirgel-Schlammapparat nach L.e Chatelier.

Auf halber Höhe schneidet man diesen Kegel in zwei Stücke, wodurch ein kleinerer Kegel und ein Stumpf entsteht. Den Kegelstumpf setzt man in das Glasrohr, den engen Teil (*ef*) nach unten gekehrt, hierauf (Fig. 97 unten) den geschlossenen Kegel mit der Spitze nach oben, wobei *ef* und *ac* in einer Ebene liegen sollen. Durch die Mitte des oberen Gummistopfens tritt eine lange Glasröhre *k* von 5 mm lichter Weite, welche bis an die Spitze des Konus reicht und zur kontinuier-

lichen Zuleitung des Schmirgels dient. Dieser gleitet an dem Kegelmantel herab und fällt in den aufsteigenden Wasserstrom, welcher die feinsten Teilchen mitführt. Die gröberen Körner fallen herab und sammeln sich am Boden des Apparates um den Trichter herum. Die vom Wasserstrom mitgeführten Teilchen steigen empor und verlassen den Apparat durch ein seitlich angebrachtes S-förmiges Rohr *l*, welches an der unteren Biegung einen ausgezogenen Glasansatz *m* mit kleiner Öffnung trägt. In dem vertikal stehenden Schenkel *n* des Ausflußrohres befindet sich der Meniskus auf einer bestimmten Höhe, welche einer bestimmten Ausflußgeschwindigkeit entspricht. Durch Versuche ermittelt man die günstigste Ausflußgeschwindigkeit; will man bei späteren Versuchen unter denselben Bedingungen arbeiten, so braucht man mittels

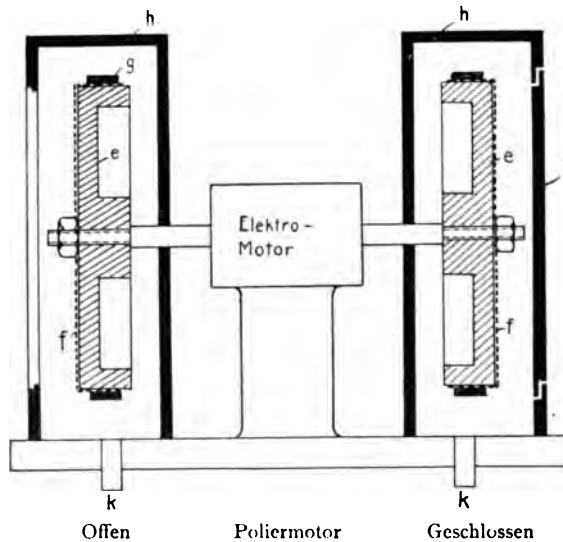


Fig. 99.

des Hahnes *o* den Zufluß des Wassers nur so zu regulieren, daß die Höhe des Meniskus *n* über dem horizontalen Stück *l* denselben Wert erreicht. Das ablaufende Wasser sammelt man in Flaschen von 2 bis 3 Litern Inhalt und läßt den suspendierten Schmirgel absitzen, was nach 5 bis 8 Tagen geschehen ist.

Der Apparat wird in der Weise beschickt, daß man den eingangs erwähnten durch 2600 Maschen-Sieb gesiebten Schmirgel in Wasser auf-

schüttelt (50 g Schmirgelpulver, 250 g destill. Wasser), das Gemisch in eine Flasche *p* bringt und letztere mit einem durchbohrten Gummistopfen verschließt und durch die Bohrung ein Stückchen Glasrohr führt. Durch eine Klemmschraube *q* reguliert man den Abfluß des Gemisches, welches tropfenweise in den oberen ausgeweiteten Teil des Einführungsrohres *k* fließt. Nachdem der feine Schmirgel sich abgesetzt hat und das überstehende Wasser abdekantiert ist, schüttelt man den Bodensatz mit einer Seifenlösung, welche etwas dünner sein darf als die oben beschriebene. Auf diese Weise vereinigt man die Rückstände sämtlicher Gefäße *r* in einer einzigen gut verschließbaren Flasche.

Das auf dem gröberen Schmirgelpulver fertig geschliffene Stückchen wird nunmehr auf dem zweiten Brettchen, dessen Tuch mit der eben

beschriebenen Schmirgelschlämme durchsetzt ist, weiter geschliffen, bis nur noch die haarfeinen Risse des letzteren auf der Schlifffläche erkennbar sind. Nunmehr ist der Schliff fertig zum Polieren.

Diese letzte Operation, welche nicht mehr als etwa 5 Minuten in Anspruch nimmt, vorausgesetzt, daß die vorhergehenden Arbeiten mit der nötigen Sorgfalt ausgeführt waren, geschieht auf einer vertikalen Scheibe, welche mit einer Geschwindigkeit von 1700 Umdrehungen pro Minute rotiert. Fig. 99 zeigt das Schema einer solchen Anordnung, bei welcher die Polierscheiben *ee* direkt auf die Achse *c* eines Elektromotors aufgeschraubt sind. Letzterer leistet normal  $\frac{1}{3}$  PS. mit 220 Volt, 1,6 Ampère und einer Tourenzahl von 1700 Umdrehungen pro Minute. Unter dem Elektromotor befindet sich ein Regulierwiderstand. Die Scheiben *e* selbst werden aus Messing gegossen, die Nabe ausgedreht, auf die Motorachse aufgeschraubt und abgedreht; auf diese Weise erreicht man, daß die Ebene der Scheibe genau senkrecht zur Motorachse steht. Um die Scheiben vor Staub zu schützen, werden sie von einem mit Zinkblech ausgekleideten Holzkasten umgeben, in welchen die Achse durch eine mit Filz staubdicht ausgelegte Öffnung tritt. Ebenfalls dicht schließende Türen *l* machen die Scheiben zugänglich. Zur Aufnahme des Schleifmittels dient eine Flanellscheibe *f*, welche mittels eines Spannrings *g* auf die Messingscheibe gespannt wird. *k* sind Ablaufröhren.

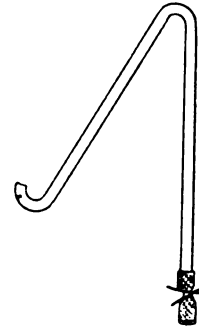


Fig. 100.

Als Schleifmaterial dient Aluminiumoxyd, welches nach Le Chatelier wie folgt vorbereitet wird. Reinste aus Ammoniakalaun gefällte Tonerde wird durch ein Sieb mit 2600 Maschen pro qcm gesiebt und von dem gesiebten Material 100 g in 300 ccm destilliertem Wasser drei Stunden lang in einer Kugelmühle gekugelt. Hierauf spült man das Ganze in einen Meßkolben von 1 Liter, schüttelt gut um, und pipettiert je 200 ccm in eine mit Gummistopfen verschließbare Flasche. Man fügt 1800 ccm destilliertes Wasser und 2 ccm konzentrierte Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) hinzu, schüttelt gut um, und läßt absitzen, was in kurzer Zeit (etwa zwei Stunden) geschehen ist. Die überstehende klare Flüssigkeit wird mit einem S-förmigen Heber (Fig. 100) abgehebert, was bei vorsichtiger Handhabung bis zu  $\frac{9}{10}$  der Gesamtmenge möglich ist. Man ersetzt die abgelassene Flüssigkeit durch destilliertes Wasser, schüttelt einige Male gut um und läßt nochmals absitzen, worauf man wie oben das Waschwasser abzieht. Dieses wiederholt man noch drei bis viermal. Zuletzt bleibt die überstehende Flüssigkeit noch tagelang milchig, was ein Zeichen dafür ist, daß die Reinigung von Säure vollständig ist. Schließlich füllt man ein letztes Mal mit destilliertem Wasser bis zu 2 Liter auf, schüttelt

tüchtig um und trennt die Tonerde von der Flüssigkeit in folgendem Apparat (Fig. 101): *a* ist eine Pipette von etwa 500 ccm Inhalt, welche nach unten ausgezogen ist und eine Öffnung von ca. 3 mm lichter Weite besitzt. Um ein Adhärenzen der Tonerde zu vermeiden, muß die Neigung des Konus mindestens  $\frac{3}{4}$  betragen. Der Ansatz *b* wird mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung gebracht. Man taucht die Spitze in das die aufgeschlämmte Tonerde enthaltende Gefäß und saugt die Pipette voll, worauf man die Öffnung *b* mit einem Quetschhahn so weit verschließt, daß etwa alle 15 Sekunden ein Tropfen herausquillt. Das während der ersten Viertelstunde gewonnene Material ist sehr ungleichmäßig und ritzt die Schliefflächen noch merklich, wodurch es unbrauchbar wird. Nach der Viertelstunde schließt man den Hahn vollständig und läßt die Tonerde absitzen.

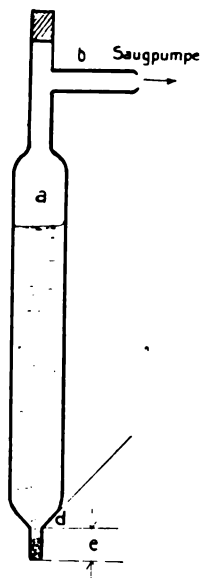


Fig. 101.

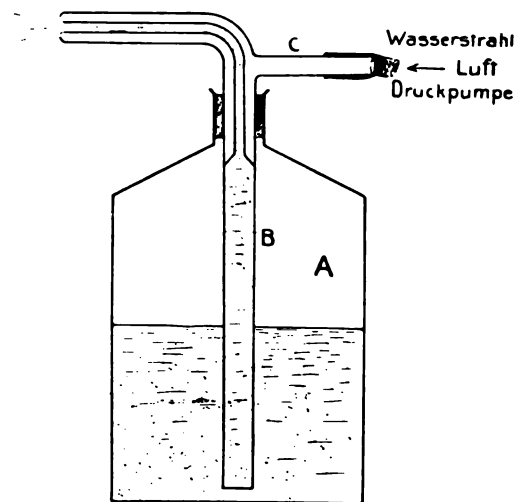


Fig. 102. Zerstäuber für geschlämmte Tonerde.

Nach drei Stunden bringt man das Material in eine mit Zerstäuber *B* versehene Flasche *A* (Fig. 102). Man gibt etwas Seifenlösung hinzu und verdünnt mit destilliertem Wasser. Das so erhaltene Material ist gebrauchsfertig und eignet sich für Stahl und Roheisensorten. Der Niederschlag, welcher sich zwischen 3 und 24 Stunden absetzt, in derselben Weise behandelt, dient zum Polieren weicher Materialien (Eisen, Kupfer u. dergl.). Was nach 24 Stunden noch suspendiert bleibt, ist zu fein und wird weggegossen.

Der vorbereitete Schliff wird nunmehr auf der Polierscheibe fertig poliert, indem man eine der eben beschriebenen geschlämmten Tonerdesorten auf die Scheibe zerstäubt. Dabei bewegt man das Schliffstück langsam im entgegengesetzten Sinne der Drehrichtung der Scheibe, um stetig die Schleifrichtung zu wechseln.

Neben der sorgfältigen Darstellung der Schleif- und Poliermaterialien spielt die Sauberkeit während der verschiedenen Operationen die größte Rolle. Es ist unbedingt erfordert, daß nach der Benutzung einer jeden Schmirgelnummer sowohl das Schliffstück als auch Hände und Nägel des Ausführenden mit peinlicher Sorgfalt gewaschen werden. Ein paar Körnchen einer größeren Schmirgelsorte können, wenn sie auf das für feineres Material bestimmte Tuch gelangen, die Arbeiten außerordentlich verzögern, ja illusorisch machen. Ist auf die Polierscheibe nur etwa 1 % (eine kaum wägbare Menge) des feinsten Schmirgelpulvers gelangt, so ist eine Politur ausgeschlossen. Ähnlich wirkt Staub und man muß infolgedessen sowohl die Schleibrettchen als auch die Polierscheiben in staubsicheren Schränken aufbewahren; dabei muß man die Vorsicht gebrauchen, das feinere Material höher zu legen als das gröbere, damit durch ein etwaiges Herabfallen kleiner Teilchen die Tücher nicht verdorben werden.

Aus der großen Zahl der möglichen Poliermethoden sind obige beiden herausgegriffen. Bei sorgfältiger Ausführung sämtlicher Operationen führt die letztere der beiden sehr rasch zum Ziel, da die Tonerde allein als Poliermaterial angewendet wird. Le Chatelier hat noch andere Materialien auf ihre Verwendbarkeit als solches untersucht und in folgende Reihenfolge klassiert:

1. Aluminiumoxyd aus Ammoniakalaun,
2. Schmirgelpulver, geschlämmt,
3. Chromoxyd aus Ammoniumbichromat,
4. Eisenoxyd aus Eisenoxalat.

Außer diesen eignen sich eine ganze Anzahl Handelsprodukte zum vorbereitenden Schleifen, z. B. Tripelpulver u. dergl. Zum Polieren ist es jedoch unbedingt notwendig, nur äußerst sorgfältig hergestelltes Material zu verwenden. Je weicher die zu polierende Legierung ist, um so feineres Polierpulver muß verwendet werden; die verschiedenen Grade von Feinheit erreicht man, ähnlich wie für das Aluminiumoxyd angegeben.

Gewisse sehr weiche Legierungen haben die unangenehme Eigenschaft, während des Schleifens zu „schmieren“, indem eine dünne Schicht auf der Schleiffläche festklebt und sich von der Muttermasse losreißt, wodurch eine zerrissene rauhe Oberfläche entsteht, welche zur mikroskopischen Beobachtung vollständig unbrauchbar ist. In solchen Fällen muß man das Schliffstück möglichst wenig auf die Schleifunterlage aufdrücken. Behrens<sup>1</sup> empfiehlt die Anwendung von Petroleum. Auch häufiges Anfeuchten des Schliffes mit Knochenöl hat sich als brauchbar erwiesen.

1) Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Hamburg und Leipzig 1894, S. 47.

Ist das Umschmelzen der zu untersuchenden Legierung zulässig, und oxydiert sie sich nicht zu stark in der Nähe ihres Schmelzpunktes, so kann man die erforderliche ebene Fläche dadurch herstellen, daß man geschmolzene Metalle auf eine andere polierte Fläche aufgießt.

Nach Ewing und Rosenhain<sup>1</sup> verfährt man bei Blei, Zinn, Zink, Wismut, Kadmium und deren Legierungen in der Art, daß man die geschmolzene Masse auf eine polierte ebene Spiegelglasplatte aufgießt. Benutzt man anstatt der Glasplatte eine geschliffene Stahlplatte, so können auch Gold und Silber, sowie deren Legierungen in dieser Weise behandelt werden.

Geschliffene Glasplatten springen nun häufig beim Aufgießen der geschmolzenen Metalle. Hannover<sup>2</sup> schlägt daher vor, eine frisch gespaltene Glimmerplatte zu benutzen, und im übrigen wie oben angegeben zu verfahren.

Eine andere Methode besteht darin, ein Stück von dem zu untersuchenden Metalle mittels Gebläselampe in einer reduzierenden Flamme zu erhitzen, und im Augenblicke des Schmelzens ein Glimmerplättchen bis zur vollkommenen Erstarrung aufzupressen.

Lediglich durch Aufpressen einer frisch geschnittenen Fläche auf eine polierte Ebene gelangt man beim Blei zu einer geeigneten Probe.

### Die Entwicklung der Struktur.

Die polierte Schlißfläche der zu untersuchenden Probe ist selten ein vollkommener Spiegel. In sehr vielen Fällen erkennt man unter dem Mikroskop einzelne Pünktchen, Grübchen und dergl. Die Struktur muß erst durch geeignete Behandlung sichtbar gemacht, d. h. entwickelt werden. Dies geschieht durch eine der im folgenden beschriebenen Methoden, von denen manchmal die eine, manchmal die andere bessere Resultate ergibt. Um das beste Bild einer Struktur zu erhalten, versucht man am besten verschiedene Methoden, bei deren Auswahl man sich von den in der Literatur reichlich vorhandenen Erfahrungen leiten läßt. Jedenfalls wird man sich zunächst genau an die angegebenen Vorschriften halten, da man durch geringe Abweichungen von denselben zu Resultaten gelangen kann, welche die vorhandenen Tatsachen vollständig verschleiern können, und so die Lehrzeit des Anfängers unverhältnismäßig verlängern.

Bevor man durch eine der nachstehend beschriebenen Methoden das Gefüge bloßlegt, überzeugt man sich, ob die Schlißfläche ganz rein

1) J. A. Ewing und W. Rosenhain, Sur la structure cristalline des métaux. Bull. de la Soc. d'Enc. pour l'Ind. nationale. Juni 1900, S. 877.

2) H. J. Hannover, Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale. August 1900. S. 210.

ist. Häufig bemerkt man auf derselben matte Stellen. Rühren dieselben von irgend einer harzigen, fettigen Substanz her, so läßt sich der Anflug mittels Xylol, womit man einen weichen Lappen befeuchtet hat, entfernen. Läßt sich dieser Anflug weder durch Wasser noch durch Alkohol o. dergl. entfernen, so rührt dies häufig daher, daß die weicheren Gefügebestandteile herausgearbeitet, während die härteren stehen geblieben sind. Alsdann ist der Grund in der Schleifarbeit zu suchen; dieser Fall tritt häufig dann ein, wenn die Operationen, welche auf Tuch ausgeführt werden (fertig schleifen, polieren) zu lange gedauert haben, oder wenn das Tuch zu dick ist. Dauert das Schleifen auf einer Tuchscheibe länger als etwa 5 Minuten, so ist anzunehmen, daß die unmittelbar vorhergehende Operation mangelhaft, die betr. Schleiffläche also verdorben, oder das Schmirgelpulver verstaubt und ungleichmäßig war. Unter dem Mikroskop kann man alsdann erkennen, daß ein starkes Relief auf der geschliffenen Fläche vorhanden ist, wodurch ein scharfes Einstellen unmöglich wird. In einem solchen Fall schleift man die Probe wieder, bei Papier oo beginnend, ab.

Zur Entwicklung der Struktur benutzt man, je nach dem zu untersuchenden Material, eine der folgenden Methoden:

#### A. Das Reliefpolieren.

Diese Operation besteht darin, daß man sucht, die leichter abnutzbaren, weicheren Bestandteile durch äußerst feines Poliermaterial rascher zu entfernen als die härteren. Man bedient sich hierbei einer elastischen Unterlage (Gummi, Pergament), welche sich den Unebenheiten leicht anschmiegen kann und so das Poliermaterial in die entstehenden Vertiefungen einführt.

Ein Stück Pergament wird auf einem glatt gehobelten Holzbrettchen ausgespannt und mit geschlämmtem, feinstem Juwelierrot (aus Eisenoxalat hergestelltem Eisenoxyd) eingerieben. Sodann bringt man es unter einen recht kräftigen Wasserstrahl, welcher all das Eisenoxyd, welches nicht in die Poren des Pergamentes eindringen konnte, wegspült; am besten bürstet man mit einer Handbürste kräftig ab, um ganz sicher zu sein, daß nur die allerfeinsten Körnchen zurückbleiben. Das fertige Stück Pergament sieht nur schwach gerötet aus.

Man bringt nunmehr die polierte Fläche auf das so vorbereitete Pergament und reibt, ohne den geringsten Druck auszuüben, das Schliffstück hin und her. Ab und zu überzeugt man sich unter dem Mikroskop von dem Fortschreiten der Arbeit, nachdem man die Probe unter einem kräftigen Wasserstrahle abspült und mittels eines mit Mundstück versehenen Gummiballes im Luftstrom trocknet. Osmond<sup>1</sup> hat in einigen

1) F. Osmond, Methode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone. Contribution à l'étude des alliages. Paris 1901. Chamerot et Renouard. Deutsch von L. Heurich. Knapp, Halle.



Fällen Baryumsulfat und Calciumsulfat angewendet, welche ebenfalls auf feuchtes Pergament gebracht wurden.

Die Mikrophotographien Fig. 132 und 138 von Werkzeugstahl sind von reliefpolierten Schliften genommen.

### B. Das Anlassen.

In vielen Fällen oxydieren sich beim Erwärmen einer geschliffenen Probe einzelne Gefügebestandteile rascher als andere. Behrens<sup>1</sup>, Martens<sup>2</sup>, Stead<sup>3</sup> haben dieses Verhalten mit viel Erfolg benutzt. Zur Unterscheidung mancher Bestandteile, z. B. der Karbide und Phosphide, sofern sie gleichzeitig vorkommen, ist es die einzige Methode, welche brauchbare Resultate ergibt.

Der fertig polierte Schliff wird auf ca. 80° erhitzt, auf weichem Leder abgerieben und, ohne abzukühlen, auf eine Eisenplatte aufgesetzt, welche mittels Bunsenbrenners erhitzt wird. Man verfolgt mit dem Auge das Aussehen der Fläche und schreckt die Probe, sobald die richtige Farbe erreicht ist, in Quecksilber ab. Den Zutritt von Feuchtigkeit muß man sorgfältig vermeiden, da hierdurch Flecken entstehen, welche nur durch erneutes Schleifen und Polieren zu entfernen sind.

Die Methode erfordert eine gewisse Übung, welche man rasch dadurch erreicht, daß man das Aussehen der Schlißfläche auch unter dem Mikroskope kontrolliert, nachdem man den Schliff in kaltem Quecksilber abgekühlt hat.

Die Temperaturen, bei welchen die dünnen Oxydhäutchen, auf deren Interferenzfarben die ganze Methode sich stützt, liegen für Eisen etwa bei 250°; sie werden jedoch von der chemischen Zusammensetzung stark beeinflußt.

### C. Das Ätzpolieren.

Die Arbeit des Reliefpolierens (siehe A) wird bedeutend dadurch beschleunigt, daß man die chemische Einwirkung mit der mechanischen verbindet.

Das Ätzpolieren besteht darin, daß man das Schliffstück genau in der unter „Reliefpolieren“ beschriebenen Art und Weise behandelt mit dem Unterschied, daß man das Pergament statt mit Wasser mit einer

1) H. Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Hamburg und Leipzig. 1894. S. 13.

2) Martens, Stahl und Eisen 1889.

3) Stead, Practical Metallography. Proceedings of the Cleveland Institution of Engineers. Februar 1900. The Metallographist III, S. 220. — Structure of phosphorettic pig Metals. Proc. Clev. Inst. of Eng. Februar 1900. The Metallographist III, S. 201.

Lösung von Süßholzextrakt<sup>1</sup>, Ammoniumnitrat<sup>2</sup>, Ammoniakwasser u. dergl. befeuchtet. Am sichersten arbeitet man nach Osmond<sup>1</sup> mit folgender Lösung:

2 g Ammoniumnitrat,  
100 ccm Wasser.

Die bis jetzt beschriebenen Verfahren geben bei sorgfältiger Ausführung gute Resultate, jedoch sind sie für die meisten Fälle zu langwierig. Die Anwendung rein chemischer Methoden kommt in all denjenigen Fällen in Betracht, wo verschiedene Bestandteile von etwa gleicher mineralogischer Härte voneinander unterschieden werden müssen; je nach dem angewandten Ätzmittel nehmen sie verschiedene Färbungen an, wodurch es möglich wird, einen gegebenen Bestandteil nachzuweisen.

#### D. Das Ätzen.

Die Frage nach der Wirkungsweise der verschiedenen Ätzmittel ist nicht leicht zu beantworten. In vielen Fällen wirken sie in der Art, daß sie den einen Bestandteil rascher auflösen wie den andern und so den letzteren im Relief erscheinen lassen. Häufig bringen sie auf den verschiedenen Bestandteilen verschiedene Färbungen hervor, was leider auch häufig bei einem und demselben Bestandteile eintritt. Manche lagern dünne Häutchen einer Oxydschicht resp. eines anderen Metalles auf einzelnen Komponenten ab, während andere davon verschont bleiben. In den weitaus meisten Fällen muß man jedoch auf eine genaue Kenntnis der Reaktionen verzichten und sich mit den Tatsachen begnügen.

1. Ätzen mittels konzentrierter Salpetersäure. Diese Methode ist nur bei solchen Materialien anzuwenden, welche durch Salpetersäure passiv werden, d. h. bei welchen die Einwirkung nur einen Augenblick dauert, um dann aufzuhören. Es sind dies also namentlich das Eisen und dessen Legierungen.

Das Schliffstück wird in Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) eingetaucht und sofort unter einem kräftigen Strahle Wasser abgespült. Erweist sich die einmalige Einwirkung unter dem Mikroskop als nicht kräftig genug, so wiederholt man die Operation.

2. Ätzen mit verdünnter Salpetersäure. Lösungen von verschiedenen Konzentrationen sind im Gebrauch, Roberts-Austen benutzt eine Lösung von

1 ccm  $\text{HNO}_3$  konz. (spez. Gew. = 1,4),  
100 ccm Äthylalkohol.

---

1) F. Osmond, Methode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone. Contribution à l'étude des alliages. Paris 1901. S. 277. Chamerot et Renouard. Deutsch von Heurich. Verlag Knapp, Halle.

2) F. Osmond and G. Cartaud, New reagents for the micrographic study of carburised Irons. The Metallgraphist III, S. 1.

Arnold empfiehlt 1 ccm  $\text{HNO}_3$  (spez. Gew. = 1,22),  
49 ccm dest. Wasser  
oder 1 ccm  $\text{HNO}_3$  (spez. Gew. = 1,22),  
199 ccm dest. Wasser

oder selbst noch stärker verdünnte Lösungen, je nach dem vorliegenden Material.

Man verfährt in der Art, daß man das zu untersuchende Schliffstück in ein Schälchen mit der betr. Lösung bringt und so lange darin läßt, bis der Angriff genügt, wovon man sich durch das Mikroskop überzeugen kann.

Durch verschiedene Arbeiten der letzten Zeit hat sich gezeigt, daß man eine viel gleichmäßigere Einwirkung erzielt, wenn man als Lösungsmittel für die Säure Amylalkohol oder eine Mischung verschiedener Alkohole anstatt Wasser nimmt. Eine eingehende Studie hierüber hat Kourbatoff im Jahre 1905 veröffentlicht.<sup>1</sup>

Einen langsamen und sehr gleichmäßigen Angriff erhält man mit einer Mischung von:

4 ccm Salpetersäure konz. (spez. Gew. = 1,4),  
100 ccm Isoamylalkohol (Siedepunkt  $127^\circ$ — $132^\circ$  C).

Der Angriff dauert manchmal bis 30 Minuten, ehe die Wirkung vollständig ist.

Die Ätzung mittels Salpetersäure ist von ziemlich allgemeiner Anwendung bei Eisen und dessen Legierungen sowohl in naturhartem als abgeschrecktem Zustande.

3. Ätzen mittels Pikrinsäure. Durch die Arbeiten von Ischevsky wurde dieses Reagenz eingeführt. Er empfiehlt folgende Mischung:

4 g Pikrinsäure, krist.,  
100 ccm Äthylalkohol.

Wendet man statt des Äthylalkohols Amylalkohol an, so erhält man ein äußerst träge wirkendes Ätzmittel.

Es ist vorteilhaft, nach beendeter Einwirkung die überschüssige Lösung mittels absoluten Alkohols abzuspülen und dann mit einem weichen Flanellappen nachzuwischen.

Die Methode empfiehlt sich für alle Eisenkohlenstofflegierungen.

4. Ätzen mit Salzsäure. Diese Methode wurde von Martens und Heyn zum Studium, namentlich der abgeschreckten Eisenkohlenstofflegierungen, eingeführt. Man verwendet eine Mischung<sup>2</sup> von:

1) Kourbatoff, Contribution à l'étude métallographique des aciers trempés. Revue de métallurgie. Mémoires S. 169. März 1905.

2) E. Heyn, I. Bericht über die mikroskopische Untersuchung der vom Sonderausschuß für Eisenlegierungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes hergestellten Legierungen. Verhandlungen des Ver. z. Bef. d. Gewerbefleißes. 1904. Heft IX S. 355.

1 ccm Salzsäure (spez. Gew. = 1,19),  
100 ccm absoluten Alkohol.

Häufig erreicht man einen gleichmäßigeren Angriff durch gleichzeitige Anwendung des elektrischen Stromes. Hierfür benutzt man die Lösung von 1 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. = 1,19) in 500 ccm dest. Wasser.

5. Ätzen mit Jodtinktur. Man verdünnt die in der Apotheke erhältliche Lösung von Jod mit dem gleichen Volum destillierten Wassers. Beim Ätzen verfährt man am besten in der Art, daß man einige Tropfen der Lösung auf die zu untersuchende Fläche bringt und leicht mit dem Finger aufreibt, wodurch sich die Einwirkung des Ätzmittels gleichmäßig verteilt. Auch folgende Lösung führt zum Ziel:

20 g Jod,  
400 g abs. Alkohol.

6. Ätzen mit Kupferammoniumchlorid. Lösung:

12 g Kupferammoniumchlorid, krist.,  
100 g dest. Wasser.

Das abgeschiedene Kupfer wird mit einem weichen Lappen vorsichtig abgerieben.

7. Ätzen mit Natriumpikrat. Um einen gewissen Bestandteil vieler Eisenkohlenstofflegierungen, den Cementit (siehe unten), nachzuweisen, verfährt man beim Ätzen wie folgt:

2 g Pikrinsäure werden in 100 ccm Natronlaugelösung (25 g feste Natronlauge in 75 ccm Wasser) während  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Hierauf schüttet man die überstehende Lösung ab und verwahrt sie in einer luftdicht verschlossenen dunkelen Flasche.

Beim Ätzen eines Schliffes verfährt man in der Art, daß man von der Natriumpikratlösung eine gewisse Menge in ein Reagenzglas gießt, dasselbe in ein mit kochendem Wasser gefülltes Becherglas stellt und, sobald das Ganze die Temperatur des Bades angenommen hat, das Schliffstück einführt. Nach 5 bis 10 Minuten ist meistens die Ätzung genügend stark, man spült den Schliff mit Wasser ab und wiederholt, wenn nötig, die Operation.

Das Verfahren erscheint umständlich, doch ist es zum Nachweise des Eisenkarbides das einzig sichere.

8. Ätzen mit geschmolzenem Chlorcalcium. Um die Struktur von Eisen und Stahl bei höheren Temperaturen festzustellen, benutzt Saniter<sup>1</sup> geschmolzenes Chlorcalcium zum Ätzen. Das polierte Schliffstück wird in eine bis zur hellen Rotglut in einem Platintiegel erhitzte Schmelze von Chlorcalcium gebracht und durch Schütteln untergetaucht.

1) E. H. Saniter, Carbon and Iron. The Journal of the Iron and Steel Institute. August 1897. — The Metallgraphist I, S. 72.

Nachdem das Metallstück die Temperatur der Schmelze angenommen hat, wird noch während 15 Sekunden erhitzt und darauf das Ganze durch Abschrecken in kaltem Wasser rasch abgekühlt. Durch Lösen des Salzes wird der Schliff herausgebracht und in Alkohol getrocknet.

9. Ätzen unter gleichzeitiger Anwendung des elektrischen Stromes. Man verbindet nach Le Chatelier<sup>1</sup> das zu behandelnde Metallstück mit dem positiven Pole einer galvanischen Batterie [indem man es zum Beispiel mit einer Pinzette festhält, welche man mittels eines Drahtes mit dem positiven Pole einer Zelle verbunden hat], während man als negativen Pol ein Stück Bleiblech nimmt. Das Ganze taucht man in eine 10%ige Lösung Chlorammonium oder Ammoniumsulfat und sendet einen Strom von 0,001 bis 0,01 Ampère pro Quadratcentimeter hindurch. Einige Minuten genügen in den meisten Fällen, um die Struktur erscheinen zu lassen.<sup>2</sup>

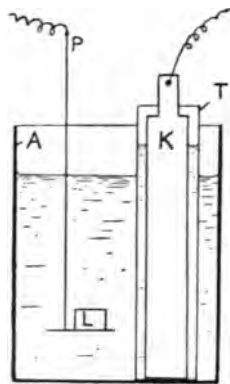


Fig. 103.

Speziell für die Untersuchung von Messing gibt Charpy<sup>3</sup> folgende Anordnung an: Die polierte Fläche wird mittels Benzol und Alkohol sorgfältig von Fett gereinigt, indem man mit einem weichen Dachshaarpinsel darüber streicht; sodann taucht man das Schliffstück während einiger Minuten in eine warme Lösung von Kalilauge und spült es mit heißem Wasser ab. Die Probe muß sich von Wasser gleichmäßig anfeuchten lassen. Nunmehr bringt man dieselbe auf einen kleinen Halter aus Platin *P* (Fig. 103), welcher in ein Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure taucht (Lösung 1:10). In demselben Gefäße steht eine poröse Tonzelle *T*, welche eine gesättigte Lösung von Kupfersulfat, sowie einen Kupferblechstreifen *K* enthält. Auf diese Weise erhält man ein Daniell-sches Element, in welchem das Zink durch die zu untersuchende Legierung *L* ersetzt ist. Unter diesen Bedingungen löst sich die Probe sehr langsam auf, das Zink etwas rascher als das Kupfer. Da sich häufig eine geringe Menge Kupfer wie Pulver niederschlägt, ist es angebracht, ab und zu mit einem weichen Pinsel die Fläche abzubürsten. Die Dauer der Einwirkung beträgt etwa eine Viertelstunde. Die Methode eignet sich, außer für das reine Kupfer, für alle Zn-Cu-Legierungen unter 50% Zink.

1) H. Le Chatelier, Sur la métallographie microscopique. Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale. 1896. April. Contribution à l'étude des alliages. Paris 1901. S. 67. Chamerot et Renouard.

2) The Crystallisation of Iron and Steel by J. W. Mellor. Longmans, Green & Co. 39 Paternoster Row, London. 1905.

3) Métallographie par A. H. Hiorns. — Traduit et augmenté par E. Bazin. Paris. Librairie polytechnique Ch. Béranger, éditeur.

10. Ätzen mit konzentrierter Kalilauge. Diese Methode, welche sich besonders für Zink-Kupferlegierungen mit mehr als 50% Zink eignet und bei diesen sehr gleichmäßige Resultate gibt, besteht darin, die Legierung mit einer kalt gesättigten heißen Lösung von Kalilauge zu behandeln.

11. Ätzen mit Ammoniak. Eine nicht zu konzentrierte Lösung von Ammoniak (spez. Gew. etwa 0,93) gibt nach etwa zweistündiger Einwirkung bei Kupferproben gute Resultate.

### Das Mikroskop.

Die Idee, das Mikroskop zur Untersuchung von geschliffenen Metallflächen anzuwenden, ist auf den englischen Gelehrten Dr. Sorby sowie auf den verdienten Leiter der mechanisch-technischen Versuchsanstalten zu Berlin, Professor Dr.-Ing. Martens zurückzuführen. Letzterem verdanken wir auch eine später zu besprechende Mikroskopkonstruktion, welche sich für diese Untersuchungen als besonders geeignet erwiesen hat.

Das Mikroskop hat den Zweck, von dem Objekte ein vergrößertes Bild entweder in dem Auge des Beobachters oder auf der photographischen Platte zu erzeugen. Dies geschieht in der Art, daß durch ein erstes Linsensystem, das Objektiv, ein reelles Bild des Gegenstandes entworfen wird, welches dann je nach Bedarf durch ein zweites Linsensystem, das Okular, weiter vergrößert werden kann.

Bekanntlich hängt die Vergrößerung bei der subjektiven Beobachtung lediglich von dem Gewichtswinkel ab, unter welchem dem Auge der in deutlicher Schweite (etwa 250 Millimeter) befindliche Gegenstand oder dessen Bild erscheint. Für ein Objektiv allein findet man diese sogenannte Eigenvergrößerung, indem man die Zahl 250 durch die Brennweite des Objectives dividirt. Es ist also:

$$v = \frac{250}{f} \dots \dots \dots (1)$$

worin  $v$  die lineare Vergrößerung,  $f$  die Brennweite des Objectives in Millimetern bedeuten.

Aus Formel (1) geht also unmittelbar hervor, daß die mit einem Objektiv allein erreichbare Vergrößerung nur von der Brennweite des Objectives abhängt. Man müßte demnach, genügend kleine Brennweite vorausgesetzt, eine beliebige Vergrößerung des Bildes erzeugen können. Indessen nimmt mit der Brennweite der Linse auch deren Radius und damit das Gesichtsfeld ab, wodurch dieser Eigenvergrößerung eine obere Grenze gesteckt wird.

Wie bereits eingangs erwähnt, dient das Okular dazu, das vom Objektiv erzeugte Bild zu vergrößern. Neuere Okulare, z. B. Zeißsche Kompensations- und Projektionsokulare, sind mit Zahlen 2, 4, 6 usw.

versehen, welche angeben, wie vielfach sie das vom Objektiv erzeugte Bild vergrößern. Für die subjektive Beobachtung erhält man demnach die Gesamtvergrößerung durch Multiplikation des in Formel (1) gegebenen Wertes mit der Okularvergrößerung. Es ist also:

$$V = \frac{250}{f} \cdot n \quad \dots \quad (2)$$

Hierin bedeuten:

$V$  die gesamte Vergrößerung,

$f$  die Brennweite des Objektivs in Millimetern,

$n$  die Okularvergrößerung angegeben durch die Nummer des Okulars.

So gibt zum Beispiel Objektiv 3 mit Okular 18 eine  $\frac{250}{3} \cdot 18 = 1500$ -fache Vergrößerung des Objektes.

Aber auch dieser Vergrößerung ist ein Maß gestellt. Da das Okular lediglich den Zweck hat, das von dem Objektiv gelieferte Bild zu vergrößern, kann es dasselbe hierdurch nur bequemer sichtbar, nicht aber detailreicher machen. Man bezeichnet deshalb als förderliche Vergrößerung diejenige, welche genügt, um mit einem gegebenen Objektiv das Bild des Objektes in einer Entfernung von 250 Millimetern deutlich zu erkennen. Will man daher in einem bestimmten Falle ein Bild detailreicher machen, so wird man dies nur durch Anwendung eines stärkeren Objektivs erzielen.

Da die Vollkommenheit des von einem Mikroskope entworfenen Bildes in erster Linie von dem durch das Objektiv erzeugten Luftbild abhängt, muß letzteres möglichst frei von Abbildungsfehlern sein. Letztere werden hervorgerufen durch sphärische und chromatische Aberration des Systems.

Die sphärische Aberration besteht darin, daß ein Bündel paralleler Strahlen nach ihrem Durchgang durch die Linse nicht in einem Punkte, dem Brennpunkte, vereinigt werden. Dies rührt, wie man sich durch eine geometrische Konstruktion leicht überzeugen kann, daher, daß die Begrenzungsflächen der Linsen aus Kegelabschnitten bestehen. Wird durch entsprechende Zusammenstellungen verschiedener Linsen dieser Fehler beseitigt, so bezeichnet man das in dieser Weise korrigierte Objektiv als aplanatisch.

Die chromatische Aberration wird dadurch hervorgerufen, daß die einzelnen Farben des Spektrums verschieden stark abgelenkt und infolgedessen von dem Objekte nicht nur ein, sondern mehrere verschieden gefärbte Bilder in verschiedenen Ebenen erzeugt werden. Decken sich zwei von diesen Ebenen, so bezeichnet man das betreffende System als achromatisch. Decken sich jedoch drei verschiedene Farbenbilder, so hat man ein apochromatisches Linsensystem, wie sie zuerst im Jahre 1886 nach den Berechnungen von Prof. Abbe von der Firma

C. Zeiß, Jena konstruiert wurden. Während für gewöhnliche Beobachtungen achromatische Objektive genügen, sind die vollkommeneren Apochromate für feinere, namentlich mikrographische Arbeiten unbedingt erfordert.

Das Okular hat, wie bereits oben bemerkt, den Zweck, das von dem Objektiv gelieferte reelle Bild des Objekts zu vergrößern. Es ist daher möglich, bestimmte Fehler des Objektivbildes durch geeignete Konstruktion des Okulares anzugleichen, woraus sich die Notwendigkeit ergibt, zu gegebenen Objektiven stets die zugehörigen Okulare zu benutzen, wenn man möglichste Vollkommenheit des Bildes erreichen will. So müssen gleichzeitig mit Apochromaten Kompensationsokulare oder Projektionsokulare verwendet werden, während mit den achromatischen Objektiven Huyghenssche Okulare zu benutzen sind. Da ein näheres Eingehen auf die Konstruktion der Mikroskopelemente den Rahmen dieses Werkchens überschreiten würde, soll nur eine Anleitung zu deren Anwendung geboten werden, wie sie in den vorzüglichen Arbeiten von Martens<sup>1</sup> und Heyn<sup>2</sup>, sowie in den Vorschriften der Firma Zeiß zu finden sind.

Wegen der Undurchsichtigkeit der zu beobachtenden Objekte ist es nicht möglich, die Beleuchtung in der Art vorzunehmen, wie es z. B. bei mineralogischen und petrographischen Untersuchungen geschieht, daß man das Licht durch das Objekt hindurch sendet, also die Beobachtungen in durchfallendem Lichte anstellt, wie dies schematisch in Fig. 104 gezeichnet ist. Hierin bedeutet *A* das Objektiv des Mikroskopes, *B* das zu beobachtende Objekt, *C* einen Spiegel, welcher den einfallenden Lichtstrahl *de* in die Richtung der optischen Achse *ef* des Objectives ablenkt. Man muß bei Metallen und ähnlichen undurchsichtigen Objekten auffallendes Licht verwenden, d. h. das von einer äußeren Lichtquelle ausgestrahlte Licht durch besondere Vorrichtungen auf das Objekt leiten. Von diesem beleuchteten Objekt gehen dann Strahlen aus, welche nach ihrem Durchgange durch das Objektiv des Mikroskopes sich zu einem reellen Bilde vereinigen; dieses wird durch ein Okular entweder dem Auge sichtbar gemacht oder auf einer photographischen Platte festgehalten. Eine voll-

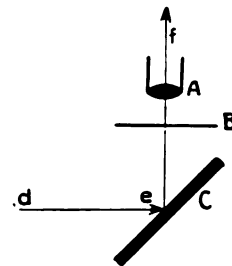


Fig. 104. Beleuchtung im durchfallenden Licht.

1) A. Martens, Die mikrographische Ausrüstung der Kgl. mech.-techn. Versuchsanstalt. Mitteilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten in Berlin. 1891. H. 6. S. 278.

2) A. Martens u. E. Heyn, Über die Mikrographie im auffallenden Licht und über die mikrographischen Einrichtungen der Kgl. mech.-techn. Versuchsanstalt in Charlottenburg. Mitteilungen aus der Kgl. techn. Versuchsanstalt. 1899. S. 73.



ständige Ausrüstung für Metallmikroskopie besteht demnach aus der Beleuchtungsvorrichtung, dem Mikroskop und dem photographischen Apparat.

Die Beleuchtungsvorrichtung. Dieser Teil hat den Zweck, das zu beobachtende Objekt so zu beleuchten, daß bei der gewählten Vergrößerung das Auflösungsvermögen des Objektivs vollkommen ausgenutzt wird. Hieraus ergibt sich ohne weiteres, daß die Lichtintensität, d. h. die auf die Flächeneinheit des Objektes zu konzentrierende Lichtmenge mit dem Quadrate der linearen Vergrößerung zunehmen muß, wenn die Helligkeit des zu entwerfenden Bildes konstant bleiben soll. Als Lichtquellen kommen in Betracht: Diffuses Tageslicht, Sonnenlicht, Kalklicht, elektrisches Glüh- und Bogenlicht, Gasglühlicht, Nernst- und Quecksilberlampen u. a. m. Auf die Zweckmäßigkeit der verschiedenen Beleuchtungsarten wird später hingewiesen werden.

Solange die lineare Vergrößerung nicht höher ist als etwa 5, kann diffuses Licht benutzt werden, wobei nur darauf zu achten ist, daß nicht

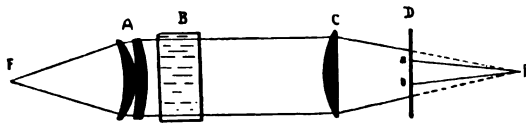


Fig. 105. Strahlengang auf der optischen Bank.

durch Schattenspur eine ungleichmäßige Beleuchtung der Flächen stattfindet.

In den weitaus meisten Fällen jedoch muß das Licht zunächst nach einem

bestimmten Punkte konzentriert und von diesem auf das Objekt geleitet werden. Diese Konzentration geschieht mittels bestimmter Linsenkombinationen, welche auf der sogenannten optischen Bank angeordnet werden. Zur Erklärung der Wirkungsweise einer solchen Kombination sei zunächst der einfache Fall gewählt, in welchem die Lichtquelle aus einem leuchtenden Punkte besteht, das elektrische Bogenlicht. In Fig. 105 bedeute  $F$  den Krater einer Bogenlampe, welcher sich im Fokus des Zweilinsensystemes  $A$  befinden möge. Das von dem Krater ausgehende divergierende Lichtbündel besteht nach seinem Durchgange durch  $A$  aus parallelen Strahlen, die von einem zweiten Linsensystem, dem Einlinsenteile  $C$ , in dessen Brennpunkt  $F'$  vereinigt werden und dort ein reelles Bild des Lichtpunktes  $F$  bilden. Um die gleichzeitig von  $F$  ausgesandten Wärmestrahlen wenigstens zum Teil zu entfernen, wird zwischen die beiden Systeme  $A$  und  $C$  ein mit zwei parallelen Glaswänden versehenes Gefäß, die sogenannte Wasserkammer  $B$  eingeschaltet. Sollen nur Strahlen von bestimmter Wellenlänge, also einfarbiges (monochromes) Licht zur Anwendung kommen, so werden weitere Absorptionsgefäße, sogenannte Lichtfilter, in dem Strahlengange aufgestellt. Es sind dies Behälter, welche ähnlich wie die Wasserkammer gebaut sind und statt des Wassers entsprechend gefärbte

Flüssigkeiten enthalten. Nach Marktanner-Turneretscher<sup>1</sup> sind die gebräuchlichsten monochromen Lichtfilter die folgenden:

a) Grüne Lichtfilter.

1. Das Zettnowsche Lichtfilter. Dieses wird nach der Vorschrift von Zettnow für konzentrierte Lösungen wie folgt hergestellt:

160 g reines Kupfernitrat und

14 g reine Chromsäure werden mit Wasser zu 250 ccm aufgelöst und in einer etwa 1 ccm dicker Schicht angewandt.

2. Das Edersche Lichtfilter, eine Mischung von Indigoschwefelsäure mit starker Pikrinsäure.

b) Blaue Lichtfilter.

3. Ammoniakalische Kupferlösung. 10 g fein gepulvertes Kupfersulfat werden in 40 g Ammoniak (spez. Gewicht = 0,96) gelöst.

4. Die Fehlingsche Lösung, welche man wie folgt herstellt: Man löst 10 g Kupfersulfat in 75 ccm destilliertem Wasser, ferner 30 g Ätzkali und 40 g Seignettesalz in 75 ccm destilliertem Wasser, filtriert dann die beiden Lösungen und mischt sie schließlich. Da durch diese Lösung auch ein erheblicher Teil der chemisch wirksamen Strahlen absorbiert wird, empfiehlt sich dieselbe nur bei solchen Aufnahmen, welche eine kurze Expositionszeit bedingen.

c) Gelbe Lichtfilter.

5. Das Kaliumbichromat-Lichtfilter. Dasselbe besteht aus einer gesättigten Lösung von Kaliumbichromat in destilliertem Wasser.

In ihrer Verwendung handlicher sind statt des mit den Filterflüssigkeiten gefüllten Küvetten Filter aus entsprechend gefärbtem Glas.

Um die Randstrahlen des Strahlenbündels abzublenden, wird eine Blende *D* in den Strahlengang eingeschaltet, deren lichte Öffnung *ab* je nach Bedarf größer oder kleiner gewählt wird. Besonders geeignet sind die leicht verstellbaren Irisblenden, welche gleichzeitig als Halter für die farbigen Glasfilter dienen können.

Die in Fig. 105 skizzierte Beleuchtungsanordnung besitzt für schwache Lichtquellen den Nachteil, daß durch die erhebliche Dicke der Linsen zu viel Licht absorbiert wird. In solchen Fällen verwendet man mit Vorteil eine einzige Linse von geringer Dicke, namentlich bei der Benutzung von Petroleumlicht, Auerlicht u. dergl. leistet eine solche Sammellinse bessere Dienste als die oben beschriebenen Systeme.

Aus der großen Anzahl der für Metallmikroskopie verwendbaren Mikroskope sollen an dieser Stelle zwei Konstruktionen beschrieben werden, nämlich diejenige von Martens und von Le Chatelier.

<sup>1</sup>) G. Marktanner-Turneretscher, Die Mikrophotographie als Hilfsmittel naturwissenschaftlicher Forschung. 1890. S. 23. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. Zentralblatt f. Bakteriologie und Parasitenkunde. 1888. II. Jahrg. Bd. IV. S. 51.

### 1. Das Martenssche Mikroskopstativ.

Fig. 106<sup>1</sup> zeigt die Konstruktion dieses Statives, wie es von der Firma C. Zeiß, Jena geliefert wird. Das Objektiv *A* wird entweder direkt oder mit Zwischenschaltung eines später zu besprechenden Vertikalilluminators in den vorderen Deckel *C* eingeschraubt, welcher mittels Gewindes in den äußeren Tubus *E* eingelassen wird. Das Okular *B* steckt in dem inneren, in einer Führung des vorderen Deckels *D* verschiebbaren Tubus *F*. Die Größe dieser Verschiebung läßt sich an einer auf dem Mantel von *F* angebrachten Millimeterteilung ablesen.

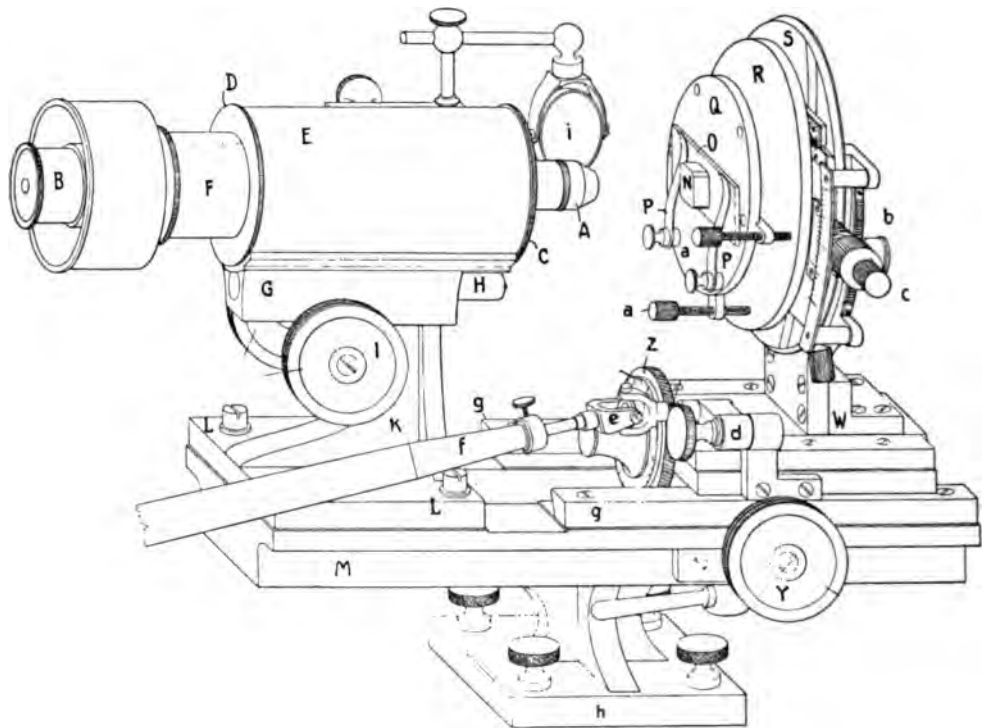


Fig. 106. Stativ nach Martens.

Der äußere Tubus *E* trägt an seiner unteren Seite eine Zahnstange *H*; diese kann mittels des Triebes *I* in der Führung *G* verschoben werden. Letztere ist mit einer Säule *k* fest verbunden, deren unterer Teil *L* als Platte ausgebildet ist. Vier Schrauben (in der Fig. 106 sind zwei davon sichtbar) verbinden die Platte *L* fest mit dem Tisch *M*.

Das mittels einer Mischung von gleichen Teilen Wachs und Siegelack auf ein Glas- oder Pappstückchen *O* gekittete Objekt *N* wird durch

1) A. Schüller, Die metallographische Einrichtung des eisenhüttenmännischen Instituts an der Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen. Metallurgie I, S. 353.

die Federn *PP* auf eine runde Platte *Q* aufgepreßt. Im allgemeinen wird die zu beobachtende Ebene des Metallstückchens *N* nicht senkrecht zur optischen Achse des Mikroskopes sein. Aus diesem Grunde ist die Platte *Q* in der Weise mit den übrigen Teilen des Objektisches verbunden, daß sie innerhalb gewisser Grenzen jede beliebige Lage einnehmen kann und so die Möglichkeit bietet, die zu beobachtende Fläche des Objektes genau senkrecht zur optischen Achse des Mikroskopes einzustellen. Fig. 107 zeigt schematisch die Konstruktion dieser Verbindung in einem vertikalen Mittelschnitt durch den Objektisch. Der Mittelpunkt der Platte *Q* ist fest mit dem Kopfe einer Schraube *T* verbunden. Durch Vermittelung einer Mutter *V* und einer Feder *U* kann *Q* mehr oder weniger fest gegen eine zweite Platte *R* gepreßt werden. Diese endlich ist durch ein in Fig. 107 nicht wiedergegebenes Zwischenstück mit *S* verbunden, welches durch das Winkelstück *W* mit dem Schlitten des Tisches in Verbindung steht. Die Lagenveränderung der Platte *Q* geschieht wie folgt: An ihrem Umfange befinden sich ein Stift *X* und zwei Schrauben *aa*; durch Ein- oder Ausschrauben der letzteren kann die Platte *Q* um den Berührungspunkt zwischen *X* und *R* als Drehpunkt jede beliebige Lage annehmen. Die Einstellung läßt sich namentlich dann leicht bewerkstelligen, wenn eine der Schrauben *a* in dem horizontalen, die andere im vertikalen Durchmesser der Platte *Q* liegt. Die Platten *R* und *S* sind in der Mitte durchbohrt, so daß die Spindel *T* bei der Schrägstellung genügend Spiel hat. Um das Objekt auch senkrecht zur optischen Achse in allen möglichen Richtungen verschiebbar zu machen, lassen die Platte *R* und ein mit ihr verbundenes Zwischenstück (in der Fig. 107 nicht eingezeichnet) sich mittels Zahn und Trieb sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung parallel verschieben. Da die zur Ablenkung der Lichtstrahlen auf das Objekt bestimmten Zwischenstücke von dem äußeren Tubus *E* getragen werden, ist es von Vorteil, wenn das Objekt dem Objektiv genähert oder entfernt werden kann, ohne daß letzteres seine Lage verändert, aus diesem Grunde läßt sich der Objektisch mittels des Triebes *Y* in der Richtung der optischen Achse verschieben. Zur genauen Einstellung des Objektes dient die Mikrometerschraube *x*; eine auf derselben angebrachte Teilung erlaubt, die Verschiebung des Objektes in der Richtung der optischen Achse auf 0,005 Millimeter genau abzulesen. Die Mikrometerschraube kann entweder direkt mit der Hand bewegt werden oder mittels des an einem beweglichen Arme *d* befindlichen Triebbrädchens, dessen Achse zur

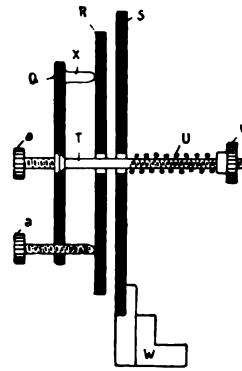


Fig. 107.  
Schema des Objektisches  
zum Martenschen Stativ.

bequemeren Handhabung mit einem Hookeschen Schlüssel *e* versehen ist. Letzterer läßt sich mit einer Stange *f* verbinden und so aus der Ferne bewegen. Zwei Leisten *gg* dienen zur Führung des Tischschlittens. Durch die Vermittelung einer kräftigen Schiene *M* ruht das Ganze auf der quadratischen Platte *h*, welche mit vier Schrauben auf der Fußplatte befestigt ist. Auch diese ist aus Schlitten und Führung zusammengesetzt, so daß das ganze Stativ bewegt werden kann, sobald erhebliche Verschiebungen der ganzen Apparatur vorgenommen werden müssen.

Je nachdem das Objekt gerade oder schräg beleuchtet werden soll, sind die mit dem Stativ zu verbindenden Vorrichtungen verschieden. Es gelangen zur Anwendung Spiegel, Planparallelglas, Vertikalilluminator, deren Wirkungsweise in den Figuren 108 bis 110 schematisch dargestellt ist. In denselben bedeuten: *A* das Objektiv, *B* den äußeren, *C* den inneren Tubus mit Okular. Es soll stets angenommen werden, die zu

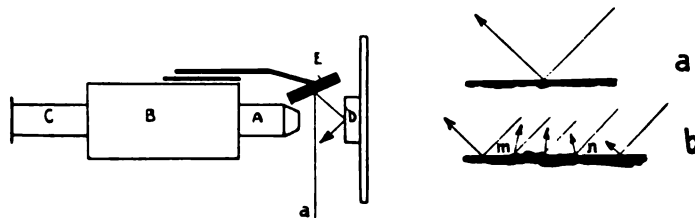


Fig. 108. Schräge Beleuchtung mittels Spiegels.

beobachtende Fläche des Objektes *D* stehe senkrecht zur optischen Achse des Mikroskopes.

a) Beleuchtung mittels Spiegels (Fig. 108).

Der von *a* senkrecht zur optischen Achse einfallende Lichtstrahl trifft auf den Spiegel *E* und wird von diesem auf das Objekt reflektiert, welches auf diese Weise schräg beleuchtet wird. Ist die beleuchtete Fläche des Objektes vollkommen poliert, so werden sämtliche Strahlen schräg abgelenkt und es gelangt kein Licht in das Objektiv, die Fläche erscheint dunkel (Fig. 108a). Befinden sich hingegen unvollkommen polierte Teile auf der Fläche, wie in Fig. 108b zwischen *m* und *n* angedeutet ist, so wird an diesen Stellen das Licht diffus reflektiert; auf diese Weise gelangt ein Teil der Lichtstrahlen in das Objektiv und die nicht polierten Teile erscheinen demnach hell auf dunkeltem Grunde. In der Fig. 108 ist der Beleuchtungsspiegel *E* eingezeichnet; derselbe ist, wie ersichtlich, nach den verschiedensten Richtungen verstellbar, was durch Schlitten und Kugelgelenk ermöglicht wird.

b) Beleuchtung mittels Planparallelglas (Fig. 109).

Das Planparallelglas gestattet sowohl gerade als auch schräge Beleuchtung des Objektes. In Fig. 109 ist die Anordnung für gerade Be-

leuchtung gezeichnet. Zwischen Objektiv und Objekt wird eine ähnlich wie der Spiegel *E* in Fig. 108 unterstützte Scheibe *F* aus dünnem, eben geschliffenem Glase eingeschaltet. Ein Teil der von *a* kommenden Lichtstrahlen wird beim Auftreffen auf die Scheibe nach *D* abgelenkt, ein anderer Teil geht ungehindert in gerader Linie weiter (punktirt gezeichnet). Die abgelenkten Strahlen treffen auf das Objekt *D*, werden von diesem zurückgesandt und treffen noch einmal auf das Planparallelglas *F*. Wieder wird ein Teil abgelenkt, während der Rest, etwa  $\frac{1}{4}$  der ursprünglichen Lichtmenge, in das Objektiv *A* gelangt. Es ist ohne weiteres klar, daß, wenn das Glas *F* um einen Winkel von  $45^\circ$  zu der optischen Achse des Mikroskopes geneigt ist, das Objekt senkrecht, bei jedem andern Winkel dagegen schräg beleuchtet wird. Die Wirkung der senkrechten Beleuchtung auf das Aussehen des Objektes ergibt sich aus den Figuren 109a und 109b. Ist die Fläche vollkommen

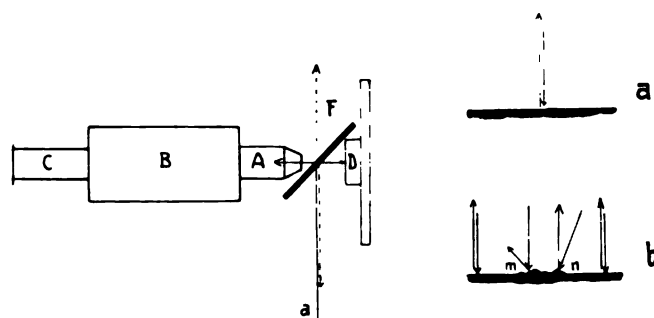


Fig. 109. Beleuchtung mittels Planparallelglases.

poliert wie in Fig. 109a, so werden alle auftreffenden Strahlen in die Richtung der optischen Achse reflektiert, die Fläche erscheint hell. Nicht polierte Stellen, z. B. *mn* in Fig. 109b, reflektieren das Licht diffus, wodurch ein Teil der Strahlen verloren geht, solche Stellen erscheinen demnach dunkel auf hellem Grunde, also gerade umgekehrt wie bei der schrägen Beleuchtung.

Aus Fig. 109 geht hervor, daß diese Beleuchtungsmethode nur angängig ist, wenn der Abstand zwischen Objekt und Objektiv groß genug ist, um die Zwischenschaltung des Planparallelglases zu gestatten, d. h. bei geringen Vergrößerungen.

Außerdem besitzt diese Methode den Nachteil, daß die Bilder nur dann genügend scharf werden, wenn die Dicke des Planparallelglases diejenige eines gewöhnlichen Deckgläschens nicht erheblich überschreitet, was Heyn<sup>1</sup> experimentell nachgewiesen hat.

c) Beleuchtung mittels Vertikalilluminators.

1) s. S. 123, Fußbemerkung 2.

Fig. 110 zeigt schematisch die Wirkung eines Vertikalilluminators. Letzterer besteht im wesentlichen aus einem total reflektierenden Glasprisma *G*, dessen äußerste Kante nur bis zur optischen Achse des Mikroskopes reicht, also eine Hälfte des Objektivs überdeckt. Der von *a* einfallende Lichtstrahl wird an der Hypotenuse des Prismas *G* parallel zur optischen Achse und durch das Objektiv *A* auf das Objekt *D* abgelenkt. Die freie Hälfte des Objektivs dient zur Abbildung des Objektes. Vor der Eintrittsöffnung des Vertikalilluminators kann eine

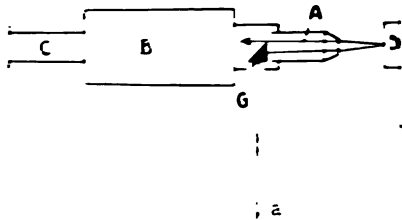


Fig. 110

Beleuchtung mit Vertikalilluminator.

kleine Irisblende angebracht werden, welche gestattet, das einfallende Lichtbündel bis auf das erforderliche Maß abzublenden. Ferner lassen sich in einen Spalt zwischen dem Prisma des Vertikalilluminators und dem Objektiv kleinere Blenden einschalten, welche den Zweck haben, die von den Linsenflächen des Objektivs reflektierten Strahlen zu absorbieren.

#### Arbeitsweise mit dem Martensschen Stativ.

Das mit einer Mischung von gleichen Teilen Bienenwachs und Kolophonium auf ein Glas oder Kartonblättchen geklebte Metallstück wird, wie dies Fig. 106 zeigt, auf den Objektstisch geklemmt und durch Drehen der Stellschrauben *aa* annähernd senkrecht zur optischen Achse des Mikroskopes eingestellt. Dies läßt sich leicht dadurch bewerkstelligen, daß man in den äußeren Tubus ein schwächeres Apochromatobjektiv (von etwa 16 mm Brennweite) einsetzt und letzteres dem Objekt auf etwa 1 mm nähert. Durch Visieren in zwei senkrechten Richtungen läßt sich leicht kontrollieren, ob der Rand des Objektivs und die zu untersuchende Objektfläche einander parallel sind.

Werden zur Aufnahme Mikroplanare verwendet, welche ohne Okulare benutzt werden und meist zur Herstellung von Übersichtsbildern dienen, so schraubt man die beiden Deckel *C* und *D* (Fig. 106) des äußeren Tubus ab. Das Objektiv selbst kommt in einen besonderen Trichter, welcher mittels eines Gewindes an Stelle des Deckels *D* in den Tubus eingesetzt wird. Der Spiegel oder das Planparallelglas *i* wird nun so eingestellt, daß die Achse des Lichtkegels auf seine Mitte trifft. Die genaue Einstellung des Objektes geschieht durch Drehen des Triebes *V*, welcher den Objektstisch verschiebt. Die günstigste Stellung der Objektivblende des Spiegels resp. Planparallelglases *i* muß nach dem Aussehen des Objektbildes auf der Mattscheibe der unten beschriebenen photographischen Kamera ausprobiert werden. Die Vergrößerung mißt man am besten durch direkten Vergleich der Abmessungen des Objektes

und seines Bildes. Einen Anhalt über die verschiedenen erreichbaren Vergrößerungen gibt Tabelle 1.

Tabelle 1. Vergrößerungen der Mikroplanare für 50, 100 und 150 cm Abstand der Mattscheibe vom Objektiv.

Abstand der Mattscheibe vom Objektiv in cm	Brennweite der Objektive in mm					
	100	75	70	50	35	20
50	4	5,7	6	9	13	24
100	9	12	13	19	28	49
150	14	19	20	29	42	74

Zur Herstellung von stärkeren Vergrößerungen gelangen Apochromate in Verbindung mit Projektions- oder Kompensationsokularen zur Anwendung. Die Beleuchtung geschieht dann auch in den meisten Fällen, bei stärkeren Systemen immer, mittels Vertikalilluminators. Beide Deckel *C* und *D* (Fig. 106) des äußeren Tubus *E* werden eingeschraubt, *C* wird mit dem Vertikalilluminator und dieser mit dem Objektiv versehen. Auf der Fassung der letzteren ist bei den Zeißschen Objektiven diejenige Tubuslänge angegeben, für welche das betreffende Objektiv am günstigsten arbeitet. So erfordert z. B. das Objektiv 16 mm eine Tubuslänge von 184 mm, das heißt, der Abstand zwischen der Ansatzfläche des Objektivgewindes und dem äußersten Rande des inneren Tubus *F* muß 184 mm betragen. Diese Abstände sind für den Fall, in welchem das Objektiv (wie in Fig. 106) ohne Zwischenstück in den Deckel *C* eingeschraubt ist, auf dem Tubus *F* in Millimetern angegeben. Wird zwischen Objektiv und Tubusdeckel ein Vertikalilluminator von 22 mm eingeschaltet, so muß dieser Betrag naturgemäß von der auf dem Objektiv angegebenen Tubuslänge abgezogen werden. Im vorliegenden Falle müßte demnach der innere Tubus *F* soweit in den Deckel *D* eingeschoben werden, bis der Rand des letzteren auf der Zahl  $184 - 22 = 162$  steht.

Sodann muß mittels des Triebes *I* der Tubus *E* soweit verstellt werden, bis das Fenster des Vertikalilluminators in der Achse der optischen Bank liegt. Praktisch führt man dies in der Weise aus, daß man die Irisblende des Vertikalilluminators sowie die Blende *D* (Fig. 105) fast vollkommen schließt. Es erscheint alsdann bei richtiger Stellung der Linse *C* in dem Fenster des Vertikalilluminators ein Bild der Lichtquelle; *E* wird so lange verschoben, bis dieses Bild genau in der Fenstermitte erscheint. Ist dies geschehen, so muß die zu untersuchende Fläche senkrecht zur optischen Achse eingestellt werden. Dies geschieht zunächst roh in der oben angedeuteten Weise durch Visieren längs des Objektivrandes. Zur genauen Einstellung verfährt man wie folgt: Das



Stativ wird mit einem etwas stärkeren Objektiv (etwa 4 mm Brennweite) und einem mittelstarken Okular (etwa Kompensation 6) versehen. Man blickt durch das Okular und nähert durch Drehen von *Y* vorsichtig das Objekt, bis dieses im Gesichtsfelde erscheint. Durch Drehen der Feineinstellung *eZ* stellt man die Mitte des Feldes scharf ein. Ist nun das Objekt genau senkrecht zur optischen Achse des Mikroskopes, so wird der ganze Gesichtskreis gleichmäßig scharf erscheinen und es auch bleiben, wenn durch Drehen der Triebe *c* und *b* eine Parallelverschiebung der Tischplatten erfolgt. Stand hingegen die zu beobachtende Fläche geneigt zur optischen Achse, so wird durch diese Verschiebung das Bild unklar. Aus der Richtung, nach welcher *e* gedreht werden muß, um wieder eine scharfe Einstellung hervorzurufen, läßt sich dann leicht folgern, wie die Schrauben *aa* gedreht werden müssen, um das Objekt genau senkrecht zur optischen Achse einzustellen.

Bestimmte Objektive, sogenannte Immersionsysteme, müssen mit dem Objekte durch Immersionsflüssigkeit, meist Zedernholzöl, verbunden sein. Zu diesem Zwecke bringt man auf das Objekt einen Tropfen Kanadabalsam-Xylol-Lösung und legt hierauf ein dünnes Deckglas. Letzteres versieht man mit einer Schicht Zedernholzöl und nähert dann vorsichtig den Objektstisch, bis das Objektiv in die Ölschicht eintaucht. Nunmehr blickt man durch das Okular, indem man gleichzeitig den Objektstisch so lange verschiebt, bis man das Objektbild erkennt. Die genaue Einstellung geschieht mittels des Triebes *eZ*. Da bei diesen stärkeren Objektiven der Abstand zwischen Objektivrand und Objekt sehr klein ist (siehe Tab. 2), muß bei den Verschiebungen des Objektstisches äußerste Vorsicht gebraucht werden, da ein leichtes Aufstoßen des Deckglases auf den Objektivrand die Frontlinse des letzteren lockern könnte. Nach dem Gebrauche reinigt man Objektiv und Objekt mit Xylol. Da in den meisten Fällen eine schädliche Wirkung der Immersionsflüssigkeit auf die zu untersuchende Schlißfläche nicht zu befürchten ist, kann man von dem Aufkleben eines Deckglases Abstand nehmen und direkt einen Tropfen Immersionsflüssigkeit zwischen Objektiv und Objekt bringen.

Bei dem Gebrauche der verschiedenen Objektive muß man durch Ausprobieren die günstigsten Stellungen der einzelnen Blenden feststellen, wobei man sich von der Regel leiten läßt, nie mehr von dem Gesichtsfelde zu beleuchten, als man zu photographieren beabsichtigt, da hierdurch schädliche Reflexe am ehesten vermieden werden können.

Mit den Apochromatobjektiven werden Projektionsokulare oder Kompensationsokulare benutzt, letztere wenn man sehr starke Vergrößerungen erzielen will.

Es ist von großer Wichtigkeit, daß man sich über die Leistungen der einzelnen Objektive ein Urteil verschafft und sich namentlich klar darüber wird, bei welchen Vergrößerungen die besten Resultate mit den

verschiedenen Gläsern erzielt werden. Die Feststellung der Vergrößerung bei mikrophotographischen Aufnahmen geschieht in der Weise, daß man an Stelle des Objektes ein sogenanntes Objektmikrometer auf den Objektstisch bringt. Ein solches besteht aus einem sehr dünnen Glasplättchen, worin 100 Striche eingeritzt sind, welche je 0,01 mm voneinander entfernt sind. Man erzeugt nunmehr auf der Mattscheibe ein Bild von dem Mikrometer und mißt den Abstand der einzelnen Striche voneinander, wodurch sich ohne weiteres die lineare Vergrößerung ergibt. Tabelle 2 gibt eine Reihe von Vergrößerungen, wie sie mit Apochromaten zu erreichen sind. Über das Maß der am besten anzuwendenden Vergrößerung muß in den meisten Fällen der Versuch entscheiden, da die Natur des Objektes, Übersichtlichkeit des erzeugten Bildes u. dergl. hierbei von erheblichem Einfluß sind.

Tabelle 2.  
Apochromat 16.

Proj.-Ok. P <sub>2</sub>		Proj.-Ok. P <sub>4</sub>		Komp.-Ok. K <sub>2</sub>		Komp.-Ok. K <sub>4</sub>		Komp.-Ok. K <sub>6</sub>	
K.-St. <sup>1</sup>	l. V. <sup>2</sup>	K.-St.	l. V.	K.-St.	l. V.	K.-St.	l. V.	K.-St.	l. V.
16	22	17	50	16	28	16	60	16	86
18	25	35,5	100	33	50	30,5	100	20	100
37	50	54,5	150	52,5	75	49	150	45	200
56	75	73,5	200	71,5	100	68	200	70	300
75	100	93	250	91,5	125	86,5	250	95	400
94	125	112	300	111	150	105	300	120	500
112,5	150	131	350	130,5	175	123,5	350	145	600

Apochromat 8.

Proj.-Ok. P <sub>2</sub>		Proj.-Ok. P <sub>4</sub>		Komp.-Ok. K <sub>2</sub>		Komp.-Ok. K <sub>4</sub>		Komp.-Ok. K <sub>6</sub>	
K.-St.	l. V.	K.-St.	l. V.	K.-St.	l. V.	K.-St.	l. V.	K.-St.	l. V.
20	50	20	100	16	50	33	200	16	100
40	100	40	200	34	100	52	300	22	200
60	150	61	300	54	150	71	400	47	400
80	200	82	400	74	200	91	500	73	600
100	250	103	500	95	250	110	600	99	800
120	300	124	600	115	300	130	700	124	1000
140	350	146	700	135	350	150	800	150	1200

1) K.-St. = Kammerstellung = Abstand der Mattscheibe vom Okular.

2) l. V. = lineare Vergrößerung.

## Apochromat 4.

Proj.-Ok. P <sub>2</sub>		Proj.-Ok. P <sub>4</sub>		Komp.-Ok. K <sub>2</sub>		Komp.-Ok. K <sub>4</sub>		Komp.-Ok. K <sub>6</sub>	
K.-St.	l. V.	K.-St.	l. V.	K.-St.	l. V.	K.-St.	l. V.	K.-St.	l. V.
20	100	22	200	16	100	16	200	24	400
44	200	45	400	37	200	37	400	40	600
68	300	68	600	60	300	60	600	55	800
91	400	92	800	82	400	82	800	71	1000
115	500	115	1000	105	500	105	1000	87	1200
138	600	138	1200	127	600	127	1200	102	1400
150	650	150	1300	150	700	150	1400	118	1600

## Apochromat 3.

Proj.-Ok. P <sub>2</sub>		Proj.-Ok. P <sub>4</sub>		Komp.-Ok. K <sub>2</sub>		Komp.-Ok. K <sub>4</sub>		Komp.-Ok. K <sub>6</sub>	
K.-St.	l. V.	K.-St.	l. V.	K.-St.	l. V.	K.-St.	l. V.	K.-St.	l. V.
27	200	28	400	24	200	24	400	24	600
42	300	43	600	39	300	39	600	44	1000
56	400	58	800	53	400	53	800	64	1400
70	500	72	1000	68	500	68	1000	84	1800
85	600	87	1200	82	600	82	1200	104	2200
99	700	102	1400	98	700	98	1400	124	2600
113	800	117	1600	112	800	112	1600	—	—
128	900	131	1800	127	900	127	1800	—	—
142	1000	146	2000	142	1000	142	2000	—	—

## 2. Das Stativ nach Le Chatelier.

Das Le Chateliersche Mikroskopstativ unterscheidet sich von dem Martensschen dadurch, daß die optische Achse des Objectives nicht horizontal, sondern vertikal gerichtet ist. Fig. 111 *abc* zeigen schematisch den Bau dieses Apparates. Durch den Beleuchtungstubus *T* tritt der Lichtstrahl in ein Prisma *F*, welches ihn vertikal nach oben ablenkt. Das Objekt *D* befindet sich auf einem in der Mitte durchbohrten Tisch, welcher ein für allemal senkrecht zur optischen Achse eingebaut ist und durch Grob- sowie Feineinstellung *B* und *E* bewegt werden kann. Das von dem Objekte zurückkehrende Licht trifft ein tiefer gelegenes Prisma *G* und wird von diesem entweder nach vorn in das Okular *C* (siehe Fig. 111 *c* Horizontalschnitt) oder in die photographische Kamera abgelenkt. Zu diesem Zwecke läßt sich das Prisma *G* um eine vertikale Achse drehen. Wenn auch die Handhabung dieses Statives einfacher erscheint als diejenige des Martensschen, insbesondere wegen des Weg-

fallens der Paralleleinstellung des Objektes, so ist seine Anwendbarkeit infolge seiner Konstruktion beschränkter als die des ersteren.

Zur Beobachtung des Verlaufes einer Ätzung und anderer metallographischer Arbeiten bedient man sich mit Vorteil eines von Martens eingeführten Kugelmikroskopstatives, wie dieses in Fig. 112 abgebildet ist. Die Konstruktion ist außerordentlich einfach und gestattet im auffallenden Licht rasch und sicher zu arbeiten. Es ist zu empfehlen,

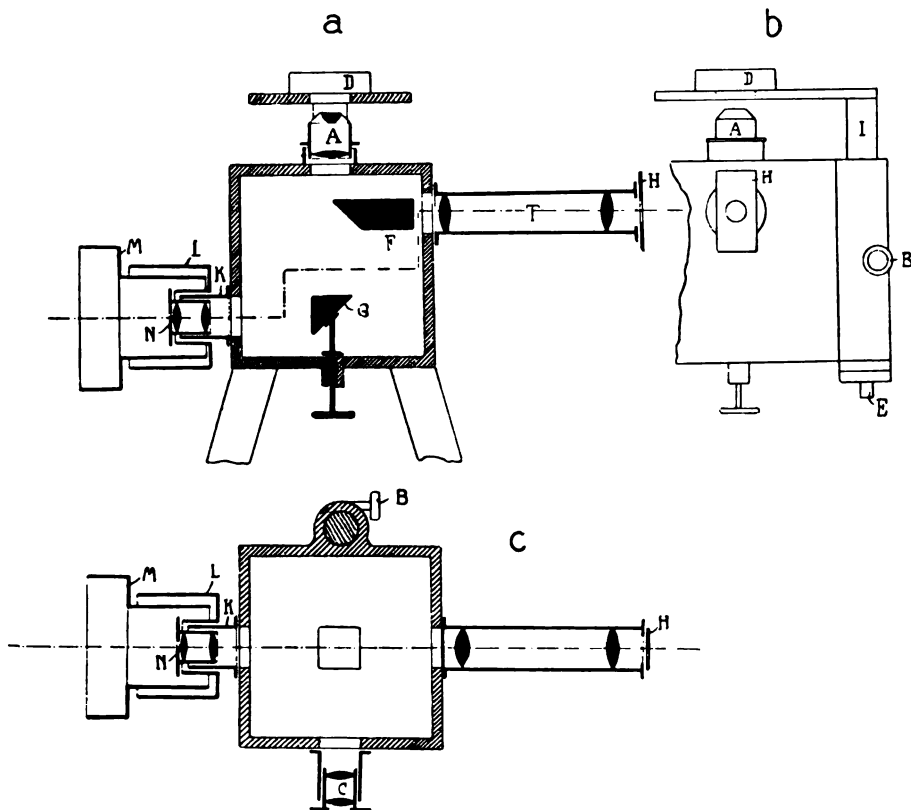


Fig. 111. Schema eines Mikroskopes nach Le Chatelier.

a) Vertikalschnitt. b) Seitenansicht. c) Horizontalschnitt.

bei diesem Stativ die weniger kostspieligen Achromate zu verwenden, da diese für die angegebenen Zwecke vollauf genügen.

Der photographische Apparat. In der optischen Achse des Okulares ist die zur Aufnahme der Mikrophotographien bestimmte Kamera verschiebbar angebracht. Es ist anzuempfehlen, ausziehbare Apparate zu verwenden, da man in diesem Falle größere Freiheit in der Wahl der Vergrößerungen hat.

Kamera und Mikroskop werden lichtdicht durch einen besonderen Verschlussrichter miteinander verbunden, wie er aus Fig. 111 a und b

ersichtlich ist. Das Trichterstück *M* ist an der Kamera befestigt, während *L* auf den Tubus *k* des Mikroskopes aufgeschoben wird. *L* ist inwendig mit schwarzem Tuch ausgelegt, so daß in der skizzierten Stellung von außen kein Licht in die Kamera eindringen kann.

### Die photographische Technik.

Das im folgenden beschriebene Arbeitsverfahren soll nun ein Beispiel geben, nach welchem sich gute Resultate erzielen lassen. Es entspricht im großen und ganzen der im eisenhüttenmännischen Institute der technischen Hochschule Aachen üblichen Arbeitsweise. Natürlich lassen sich mit andern als den angegebenen Bedarfsartikeln bei entsprechender Handhabung gute Resultate erzielen.



Fig. 112.  
Kugelmikroskop nach Martens.

Wahl der photographischen Platten. Handelt es sich um die Aufnahme geringerer Vergrößerungen (weniger als 100fach linear) bei ziemlich starker Beleuchtung des Objektes, so läßt sich wohl jede gute Trockenplatte verwenden. Es ist ratsam, weniger empfindliche Fabrikate zu benutzen, wenn die Lichtquelle sehr intensiv ist, insbesondere bei elektrischem Bogenlicht. Bei stärkeren Vergrößerungen empfiehlt es sich, wie früher erwähnt, nach Möglichkeit monochromes Licht zu wählen; namentlich bei Aufnahmen mit starken Apochromaten von 4, 3 und 2 mm Brennweite ist die Einschaltung gelbgrüner Filter unbedingt erforderlich,

falls man nicht Quecksilberbogenlicht vorzieht. In diesen Fällen eignen sich orthochromatische Platten<sup>1</sup> am besten zur Aufnahme, da dieselben auch für farbiges Licht hoch empfindlich sind.

Die Aufnahme. Da die Stärke der Beleuchtung des Objektes von den verschiedensten Umständen abhängt und selbst bei derselben Lichtquelle häufig wechselt, ist es vorteilhaft, daß man durch einen Vorversuch die richtige Belichtungsdauer ausprobiert. Zu diesem Zwecke eignet sich am besten eine sogenannte Schiebekassette, welche so eingerichtet ist, daß sich die photographische Platte hinter einem schmalen Spalte verschieben läßt, so daß man von demselben Teile des Objektes eine Reihe schmaler Aufnahmen nebeneinander und von ver-

1) Z. B.: Perorto-Platten, Marke Grünsiegel. Perutz, München.

schiedener Belichtungsdauer machen kann. Die so belichtete Platte wird 10 Minuten lang entwickelt, dann fixiert, je nach dem Aussehen der einzelnen Bildstreifen wählt man alsdann die Belichtungsdauer für die endgültige Aufnahme.

### Die Herstellung der Negative.

Die Entwicklung der Negative. Nachdem die Platte belichtet ist, muß das noch unsichtbare, latente Bild entwickelt werden. Die Entwicklung besteht darin, daß die Platte der Einwirkung gewisser chemischer Substanzen ausgesetzt wird, welche dem auf der Platte vorhandenen Bromsilber das Brom entzieht und so metallisches Silber ausfällt. Da diese Reaktion zuerst und am stärksten an den meist belichteten Stellen der Platte stattfindet, werden hier die Platten schwarz, während das unbelichtete Bromsilber intakt bleibt.

Der Entwickler besteht in der Regel aus einer Mischung einer reduzierenden Substanz mit Alkali.

Für mikrophotographische Zwecke hat sich folgende Metol-Adurol-Mischung als vorzüglich erwiesen.<sup>1</sup>

Wasser . . . . .	1000 ccm,
Metol . . . . .	10 g,
Adurol . . . . .	50 „
Natriumsulfit (krist.) . . .	300 „
Pottasche (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) . . .	250 „
Bromkalium . . . . .	1—2 „

Das Metol und Adurol ist vor dem Sulfit zu lösen. Zum Gebrauche nehme man auf 1 Teil Lösung 10 bis 15 Teile destilliertes Wasser. Die Temperatur des Bades betrage nicht über 18 bis 20° C. Wegen der Herstellung anderer Entwickler wie: Hydrochinon, Glycin, Pyrogallol u. dergl. muß auf die betr. Gebrauchsanweisungen verwiesen werden.

Aus dem Verlaufe der Entwicklung kann man beurteilen, ob die Belichtungszeit richtig gewählt war. Man kann nämlich beobachten, daß die hohen Lichter, das sind diejenigen Stellen, wo die stärkste Lichtwirkung stattgefunden hat, zuerst erscheinen. Gleichzeitig mit dieser Oberflächenentwicklung dringt der Entwickler in die Tiefe der Schicht, es findet Tiefenentwicklung statt. Verlaufen Oberflächen- und Tiefenentwicklung gleichzeitig, so hat man das typische Bild der Normalentwicklung, wie sie bei richtig belichteten Platten stets stattfinden soll. Geringfügige Fehler in der Belichtung lassen sich nun in vielen Fällen durch geeignete Veränderung der Entwicklerflüssigkeit ausgleichen. War die Platte etwas zu lange belichtet (überexponiert), so

<sup>1)</sup> Nach den Gebrauchsanweisungen im Photo-Handbuch Hauff der Firma: J. Hauff u. Co., G. m. b. H., Feuerbach, Württemberg.

erscheint das Bild zu rasch auf allen Teilen und der Entwickler hat keine Zeit, in die Tiefe zu dringen, um die hohen Lichter genügend zu schwärzen. Um dieses zu verhindern empfiehlt es sich, den Entwickler etwas zu verdünnen und einige Tropfen Bromkaliumlösung von folgender Zusammensetzung zuzugeben:

Bromkalium, krist. . . . . 10 g,  
Destilliertes Wasser . . . . 100 ccm.

Dasselbe Resultat erzielt man durch Zusatz einer geringen Menge alter Entwicklungsflüssigkeit.

War die Platte zu wenig belichtet (unterexponiert), so setze man etwas von folgender Pottasche-Lösung zu:

Kaliumkarbonat, krist. . . . . 10 g,  
Destilliertes Wasser . . . . 100 ccm.

Um den Gang der Entwicklung zu verfolgen, hält man die Platte ab und zu während eines Augenblickes gegen das rubinrote Licht der Lampe und kontrolliert in der Durchsicht die Dichtigkeit der belichteten Stellen der Platte. Im allgemeinen soll die Entwicklungsdauer 10 Minuten nicht überschreiten.

Das Fixieren der Negative. Nachdem die Entwicklung beendigt ist, müssen die unbelichteten Stellen der Platten, welche also noch unreduziertes Bromsilber enthalten, von diesem befreit werden, was durch das „Fixieren“ geschieht. Das Fixierbad besteht aus einer Lösung von Natriumthiosulfat (Natriumhyposulfit, Fixiersalz, unterschwefligsaures Natron).

Zum Fixieren der Platten verwendet man mit Vorteil folgendes saure Fixierbad:

Destilliertes Wasser . . . .	1000 ccm,	} zuerst lösen, dann: und nachdem diese gelöst
Schwefligsaures Natron, krist.	50 g,	
Zitronensäure . . . . .	15 g,	
Natriumthiosulfat . . . . .	200 g.	

Die durch Abspülen von der Hauptmenge der noch anhängenden Entwicklungsflüssigkeit befreiten Platten bleiben so lange im Fixierbad, bis auf der Rückseite keine milchigen Stellen mehr sichtbar sind. Hierauf werden sie während einer Stunde in fließendem Wasser gespült und dann an der Luft getrocknet.

Das Härten der Negative. Wenn auch bei gutem Plattenmaterial die Gelatineschicht auch am Rande fest auf dem Glase haften soll, so kommt es doch ab und zu vor, besonders bei warmen Bädern, daß die Schicht sich etwas löst und am Rande kräuselt. Um eine Beschädigung des Bildes zu verhüten, bringt man die vorher gewässerte Platte während 10 Minuten in eine gesättigte Lösung von Alaun in destilliertem

Wasser. Hierauf muß während weiterer 10 Minuten die überflüssige Lösung in fließendem Wasser ab gespült werden.

Das Verstärken der Negative. Es ist im allgemeinen nicht empfehlenswert, nachträgliche Veränderungen an dem Aussehen der Negative vorzunehmen; lieber soll man eine neue, richtig belichtete und entwickelte Aufnahme machen. Indessen kann der Mikrophotograph in die Lage kommen, eine Platte, welche durch zu kurze Belichtung oder Entwicklung nicht die nötige Stärke zeigt, nachträglich zu verstärken, das heißt diejenigen belichteten Stellen, deren Silber Niederschlag nicht stark genug ist, nachträglich mit einer Metallschicht zu überziehen. Dies geschieht dadurch, daß die vollständig ausgewaschene Platte in ein Bad von folgender Zusammensetzung gebracht wird:

Destilliertes Wasser . . . . .	100 ccm,
Quecksilberchlorid (Sublimat) . . . . .	2 g,
Bromkalium . . . . .	2 g.

In dieser Lösung bleibt die Platte so lange, bis das auf ihr befindliche Bild durch und durch, auch auf der Rückseite, durch einen Niederschlag von Quecksilberchlorür weiß geworden ist. Nach längerem Waschen in fließendem Wasser schwärzt man dieses weiße Quecksilberbild durch Einlegen der Platte in Ammoniaklösung von folgender Zusammensetzung:

Ammoniak (spez. Gew. 0,91) . . . . .	1 ccm,
Destilliertes Wasser . . . . .	10 „

Ist das Bild wieder ganz schwarz geworden, infolge Bildung von Merkuriammoniumchlorid, so entfernt man die Platte aus der Lösung und wässert sie während 2 bis 3 Stunden in fließendem Wasser.

Das Abschwächen der Negative. Erscheint nach dem Fixieren durch zu langes Belichten oder infolge Überentwicklung ein gleichmäßiger Schleier, so entfernt man einen Teil der Silberschicht durch Behandeln der Platte mit Abschwächer-Lösung:

Destilliertes Wasser . . . . .	100 ccm	} Lösung I,
Fixiernatron . . . . .	10 g	
Rotes Blutlaugensalz . . . . .	1 g	} Lösung II.
Destilliertes Wasser . . . . .	10 ccm	

Zum Gebrauche gießt man 5 bis 10 ccm der Lösung II zu 100 ccm der Lösung I und behandelt damit die Platte, bis sie das gewünschte Aussehen erhalten hat.

Es kommt auch häufig vor, daß einzelne Stellen des Bildes infolge allzu intensiver Tiefenentwicklung völlig undurchsichtig werden, während die Mitteltöne richtig gedeckt sind. In diesem Falle empfiehlt sich ein Persulfat-Verstärker von folgender Zusammensetzung:

Wasser . . . . .	100 ccm,
Ammoniumpersulfat . . . . .	2 g.



In allen Fällen muß die Platte nach der Abschwächung gründlich ausgewaschen werden.

**Klären der Negative.** Es kommt manchmal vor, namentlich bei langem Entwickeln, daß die Schicht durch den Entwickler etwas gefärbt wird. Um ein solches Negativ zu reinigen, bringt man die fixierte und gut ausgewaschene Platte in folgende Lösung:

Thiocarbamid . . . . .	20 g,
Zitronensäure . . . . .	10 g,
Destilliertes Wasser . . . .	1000 ccm,

in welcher nach wenigen Minuten eine Entfärbung stattfindet.

#### Die Herstellung der Positive.

**Das Kopieren der Positive.** Wenn es auch nicht möglich ist, von einer schlechten Platte ein gutes Positiv zu erzielen, so kann man durch unrichtiges Kopieren häufig ein schlechtes Bild erzielen. Wichtig ist zunächst die Wahl eines geeigneten Papiers, welche bei der Unmenge von Fabrikaten im ersten Augenblicke schwer erscheint. Im allgemeinen eignen sich glänzende Papiere besser zur Reproduktion von Mikrophotographien als matte.

Was zunächst die Papiere ohne Entwicklung angeht, so besitzen dieselben den Vorteil, daß man den Verlauf des Kopierens verfolgen kann. An dieser Stelle soll der Kopierprozeß an zwei typischen Papieren, einem Gelatine- und einem Celloidinpapier beschrieben werden, da die gebräuchlichen Marken einer dieser beiden Arten anzugehören pflegen.

Bei den Gelatinepapieren, insbesondere dem Aristo-Papier, für welches die folgenden Ausführungen gelten, ist das lichtempfindliche Chlorsilber in einer auf dem Papier aufgetragenen Gelatineschicht suspendiert. Durch die Belichtung wird das Chlorsilber unter Freiwerden von Silber zerlegt. Die Bilder werden etwas stärker kopiert, als das definitive Positiv aussehen soll, da sie in den nachfolgenden Operationen etwas zurückgehen.

Die Celloidinpapiere unterscheiden sich von obigen Papieren dadurch, daß das Chlorsilber in einer Celloidinemulsion suspendiert ist. Dieselben sind im Gebrauch insofern bequemer als die Gelatinepapiere, als durch die Einwirkung des Wassers die Celloidinschicht nicht so empfindlich wird als die aufquellende Gelatine der ersteren. Um bei flauen Negativen kontrastreiche Bilder zu erhalten, empfiehlt sich der Gebrauch von Celloidinpapieren mit verschieden stark gefärbter Emulsion, wie z. B. die Marken „Rembrandt“. Die Farbe dieser Papiere verschwindet bei den nachfolgenden Operationen.

**Das Fixieren und Tönen der Positive.** Das Fixieren der Positive besteht, wie bei den Negativen, darin, daß durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron das nicht belichtete Chlorsilber heraus-

gelöst wird. Durch gleichzeitiges oder nachfolgendes Tönen wird das abgeschiedene Silber mehr oder weniger vollständig durch Gold ersetzt. Fixieren und Tönen können entweder in getrennten Bädern oder gleichzeitig in den Tonfixierbädern vorgenommen werden. Erstere Methode gibt im allgemeinen Bilder von größerer Haltbarkeit.

**Methode der getrennten Bäder für Gelatinepapiere.** Die mit Wasser mehrmals in einem verdunkelten Raume ausgewaschenen Kopien kommen in ein Tonbad von folgender Zusammensetzung:

Chlorgoldnatriumlösung (1 g Goldsalz auf 50 ccm Wasser) . . . . . 20 ccm,  
 Destilliertes Wasser . . . . . 280 ccm,  
 Pulverisierte Kreide . . . . . 20 g.

Diese Mischung wird eine Weile vor dem Gebrauche angesetzt, geschüttelt und filtriert. Ist die gelbe Farbe der Bilder verschwunden, so werden die Bilder etwas gewässert und in ein Alaunbad, bestehend aus:

Alaun, krist . . . . . 10 g,  
 Destilliertes Wasser . . . . . 200 ccm

gebracht. Ist hierin durch einen Aufenthalt von ca. 10 Minuten die Gelatineschicht gehärtet worden, so werden die Bilder abermals gewässert und dann in das Fixierbad gebracht. Dieses hat folgende Zusammensetzung:

Unterschwefligsaures Natron . . . . . 10 g,  
 Destilliertes Wasser . . . . . 200 ccm.

Nach etwa einer Viertelstunde ist die Fixage beendet, worauf die Bilder während einiger Stunden in fließendem Wasser gebadet werden. Um den Abzügen Hochglanz zu verleihen, quetscht man dieselben nach dem gründlichen Auswässern mit der Schichtseite auf eine vorher sorgfältig gereinigte Spiegelglasplatte auf. Nach vollständigem Trocknen lassen sich die hochglänzenden Bilder leicht ablösen.

**Methode der getrennten Bäder für Celloidinpapiere.** Die etwas überkopierten Bilder werden mit Wasser ausgewaschen, dann in folgendem Tonbade getont:

Destilliertes Wasser . . . . . 1000 ccm,  
 Alaun, krist. . . . . 6 g,  
 Zitronensäure . . . . . 6 „  
 Rhodanammonium . . . . . 24 „  
 Chlorgoldkaliumlösung . . . . . 50 ccm.  
 (1 g Salz, 100 ccm Wasser)

Nach dem Auswaschen fixiert man die Bilder in folgender Lösung:

Fixiernatron . . . . . 10 g,  
 Destilliertes Wasser . . . . . 100 ccm.

Hierauf werden die Bilder gut ausgewaschen. Zum Aufquetschen auf eine polierte Fläche zwecks Erzielung von Hochglanz eignen sich Celloidinpapiere nicht.

Methode der gemischten Bäder. Das gleichzeitige Tönen und Fixieren sowohl der Gelatine- als auch der Celloidinpapiere läßt sich in folgendem Tonfixierbade bewerkstelligen:

Destilliertes Wasser . . . . .	2000 ccm,
Fixiernatron . . . . .	500 g,
Rhodanammonium . . . . .	50 „
Alaun, krist. . . . .	15 „
Zitronensäure, krist. . . . .	15 „
Essigsäures Blei . . . . .	20 „
Bleinitrat . . . . .	20 „

Man löst den Alaun, die Zitronensäure, das essigsäure Blei und das Bleinitrat jedes für sich in einem kleinen Teile der obigen Wassermenge und setzt diese Lösungen der Reihe nach der Hauptlösung zu. Dieses Bad wird erst 3 bis 4 Tage nach dem Ansetzen, sobald es sich geklärt hat, in Verwendung genommen. Unmittelbar vor dem Gebrauche versetzt man je 100 ccm der Lösung mit 6 ccm einer Goldlösung von folgender Zusammensetzung:

Goldchloridkalium . . . . .	1 g,
Destilliertes Wasser . . . . .	100 ccm.

Wünscht man rasch ein sehr haltbares Positiv von einer Platte herzustellen, so verwendet man mit Vorteil Bromsilberpapiere mit Entwicklung. Zwar arbeiten dieselben im allgemeinen etwas hart, indessen kann man mit normalen Negativen ebenso brauchbare Positive herstellen als mit Chlorsilberpapieren. Für mikrographische Zwecke eignet sich besonders das glänzende Papier „Bromaryt“ rosa (Neue photographische Ges., A.-G., Steglitz-Berlin).

Das in der Dunkelkammer eingelegte Papier wird mit einer normalen Gasflamme in einer Entfernung von ca.  $\frac{1}{2}$  Meter etwa 10 Sekunden lang belichtet und hierauf in dem Metol-Adurolbad, wie es für Negative angewendet wurde, entwickelt. Je rascher die Entwicklung vor sich geht, um so reiner sind die Schwärzen. Nach dem Abspülen in Wasser fixiert man die Bilder während 15 Minuten in folgendem Fixierbad:

Unterschwefligsaures Natron . . . . .	200 g,
Destilliertes Wasser . . . . .	1000 ccm,

worauf sie während 2 Stunden gewässert werden. Hierauf kommen sie während 2 bis 3 Minuten in ein Härtingsbad, welches wie folgt zusammengesetzt ist:

Kalialaun . . . . .	6 g,
Destilliertes Wasser . . . . .	100 ccm.

Nach nochmaligem Wässern von etwa einer Viertelstunde werden die Bilder zum Trocknen herausgenommen. Auch dieses Papier läßt sich durch Aufquetschen auf eine Spiegelglasplatte oder eine Emaille-scheibe mit Hochglanz versehen.

### Spezielle Metallographie des Eisens und seiner Legierungen.

Die wichtigsten Legierungen des Eisens sind wohl diejenigen mit dem Kohlenstoff. Auf die Gebrauchseigenschaften hat der letztere bei weitem den größten Einfluß. Durch die Gegenwart anderer Elemente kann dieser Einfluß verstärkt oder herabgemindert werden, eine Tatsache, welche man sich bei den sogenannten ternären und quaternären Legierungen zunutze macht. Es sind dies Materialien von besonders hervorragenden Eigenschaften, wie man sie für Werkzeuge und andere stark beanspruchte Maschinenteile benutzt.

Wie dies bereits bei den Legierungen geschehen ist, soll vor allem das Erstarrungsbild der Eisen-Kohlenstofflegierungen besprochen werden. Die erste Arbeit hierüber brachte Osmond<sup>1</sup> im Jahre 1888 im Anschluß an eine frühere Arbeit über den Aufbau des Stahles<sup>2</sup>.

Da die Arbeiten Osmonds für die Nomenklatur grundlegend sind, sollen sie hier, soweit sie für den vorliegenden Zweck in Betracht kommen, kurz erwähnt werden. Das von ihm untersuchte Material besaß folgende Zusammensetzung:

Tabelle.

Nr.	Art der Herstellung	Zusammensetzung				
		C	Si	S	P	Mn
1	elektrolytisch	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
2	geschmiedet	0,16	0,01	0,02	0,03	0,11
3	"	0,29	0,06	0,06	0,05	0,27
4	"	0,57	0,08	0,02	0,05	0,23
5	"	1,25	0,19	0,02	0,02	0,10
6	gegossen	4,10	0,22	0,04	0,02	0,12

1) Osmond. — Transformation du fer et du carbone dans les fers, les aciers et les fontes blanches. Librairie militaire L. Baudouin et Co., Paris 1887. Im Auszug: Annales des mines 1888. Série 8, tome XIV. Journal of the Iron and Steel Institute 1890, Nr. 1.

2) Osmond et Werth. — Théorie cellulaire des propriétés de l'acier. Annales des mines 1885. Série 8, tome VIII. S. 5 — 85.

Die Resultate Osmonds sind kurz die folgenden:

1. Reines Eisen besitzt zwei kritische Punkte, einen solchen bei  $855^{\circ}\text{C}$ , welchen Osmond mit dem Namen  $\text{Ar}_3$  bezeichnet, einen zweiten bei  $750^{\circ}\text{C}$ , den Punkt  $\text{Ar}_2$ .

2. Die zweite Probe mit  $0,16\%$  C hat drei Haltepunkte:

$\text{Ar}_3$  bei  $845^{\circ}\text{C}$ ;

$\text{Ar}_2$  bei  $755^{\circ}\text{C}$ ;

$\text{Ar}_1$  bei  $680^{\circ}\text{C}$ .

3. Bei dem Gehalte von  $0,29\%$  Kohlenstoff fallen die beiden obersten Haltepunkte  $\text{Ar}_3$  und  $\text{Ar}_2$  zusammen; es treten also nur noch zwei auf:

$\text{Ar}_{3,2}$  bei  $780^{\circ}\text{C}$ ;

$\text{Ar}_1$  bei  $680^{\circ}\text{C}$ .

4. Bei höheren Kohlenstoffgehalten fallen die drei Haltepunkte zusammen, es tritt bei den Proben 5 und 6 nur ein solcher auf:

$\text{Ar}_{3,2,1}$  bei  $720^{\circ}\text{C}$  resp.  $695^{\circ}\text{C}$ .

Diese kritischen Punkte stellte Osmond in der Weise fest, daß er die hochehitzen Proben abkühlen ließ und so die Abkühlungskurve bestimmte. Beim Wiedererwärmen treten entsprechende Verzögerungen auf, jedoch liegen dieselben bei höheren Temperaturen als die entsprechenden Punkte Ar. Um diese bei der Erwärmung auftretenden Haltepunkte von den ersteren zu unterscheiden, bezeichnet sie Osmond mit Ac.

Diese ersten Versuche gestatteten noch nicht, ein vollständiges Umwandlungsbild der Eisen-Kohlenstofflegierungen aufzustellen; außerdem fehlten die Bestimmungen der Schmelztemperaturen.

In seinem vierten und fünften Bericht an das Alloys Research Committee brachte Roberts-Austen<sup>1</sup> ein vollständiges Erstarrungs- und Umwandlungsbild. Seine Methoden und Resultate sind grundlegend geworden für spätere experimentelle Kontrollen und theoretische Entwicklungen. Das Material, über welches Roberts-Austen verfügte, war reinstes auf elektrolytischem Wege hergestelltes Eisen, Cementstahl, Siemens-Martinstahl. Seine Resultate stellte er in dem Schaubild Fig. 113 zusammen; dasselbe enthält die Erstarrungspunkte sowie die während der Abkühlung auftretenden kritischen Punkte aller Legierungen bei etwa 5 Prozent Kohlenstoff. Die chemische Zusammensetzung der von ihm benutzten Materialien ergibt sich aus folgender Tabelle:

1) W. C. Roberts-Austen. — Fifth Report of the Alloys Research Committee. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers 1899. The Metallographist, Bd. II, Juli, S. 186.

Tabelle.

Nr.	C	Si	S	P	Mn	As
1	1,800	0,008	0,032	0,054	0,391	Spur
2	—	—	—	—	—	—
3	1,740	0,006	0,037	0,046	0,380	Spur
4	1,451	0,006	0,029	0,023	0,340	0,004
5	1,461	0,007	0,038	0,025	0,340	0,002
6	1,234	Spur	0,030	0,013	0,327	0,004
7	1,161	"	0,030	0,016	0,290	Spur
8	0,927	"	0,025	0,013	0,293	0,004
9	0,912	"	0,036	0,010	0,236	Spur
10	0,871	"	0,040	0,008	0,270	0,002
11	0,690	"	0,038	0,009	0,220	0,004
12	0,540	"	0,032	0,006	0,280	Spur
13	0,434	"	0,030	0,009	0,270	"
14	0,342	"	0,032	0,006	0,270	0,003
15	0,160	"	0,037	0,008	0,240	Spur
16	0,145	"	0,041	0,006	0,250	"
17	0,102	"	0,037	0,008	0,230	"
18	—	—	—	—	—	—
19	0,070	Spur	0,035	0,008	0,244	Spur
20	—	—	—	—	—	—
21	0,097	Spur	0,030	0,007	0,220	0,004
22	—	—	—	—	—	—
23	0,108	Spur	0,033	0,005	0,240	Spur
24	0,101	"	0,034	0,004	0,217	"
25	0,078	"	0,033	0,007	0,217	"

Die Materialien mit höherem Kohlenstoffgehalte wurden durch Kohlhung im elektrischen Ofen dargestellt.

Das Schaubild Fig. 113 läßt eine große Ähnlichkeit mit dem Erstarrungsbilde Salz-Wasser (s. S. 28) erkennen. Die Linie *ABD* gibt den Beginn der Erstarrung sämtlicher Legierungen von 0 bis 5,0 % Kohlenstoff an, während *ac* den Endpunkt der Erstarrung sämtlicher Legierungen bedeuten würde. Entsprechend dem Erstarrungsbilde Salz-Wasser würden also stattfinden:

Längs *AB*: Auskristallisieren der einen Komponente, des Eisens.

Längs *BD*: Auskristallisieren der zweiten Komponente, des Kohlenstoffes, als Graphit.

Längs *aC*: Erstarrung des eutektischen Gemisches Eisen-Graphit.

Über die Ausscheidung des Eisens bemerkt nun Roberts-Austen:

„Es besteht jedoch folgender Unterschied zwischen dem Eis und dem Eisen; wegen seiner hohen Schmelztemperatur hält letzteres noch einen gewissen Betrag an Kohlenstoff zurück. Also existiert eine feste Lösung von Eisen und Kohlenstoff, woraus weitere Komplikationen ent-



stehen, wenn das Eisen sich auf Temperaturen abgekühlt hat, bei welchem es keinen Kohlenstoff mehr in Lösung halten kann.“

Diese Veränderungen bei der weiteren Abkühlung sollen nun, mit reinem Eisen beginnend, für die ganze Reihe der Eisen-Kohlenstofflegierungen betrachtet werden. Unmittelbar nach seiner Erstarrung (nach Roberts-Austen bei  $1600^{\circ}\text{C}$ ) ist das reine Eisen ein unmagnetisches Metall, welches die Eigenschaft besitzt, Kohlenstoff in fester Lösung zu halten, dessen Menge mit der Temperatur steigt. Bei  $1000^{\circ}\text{C}$  enthält die gesättigte Lösung etwa 1,5 % Kohlenstoff, bei ca.  $700^{\circ}\text{C}$  nur 0,90 %.

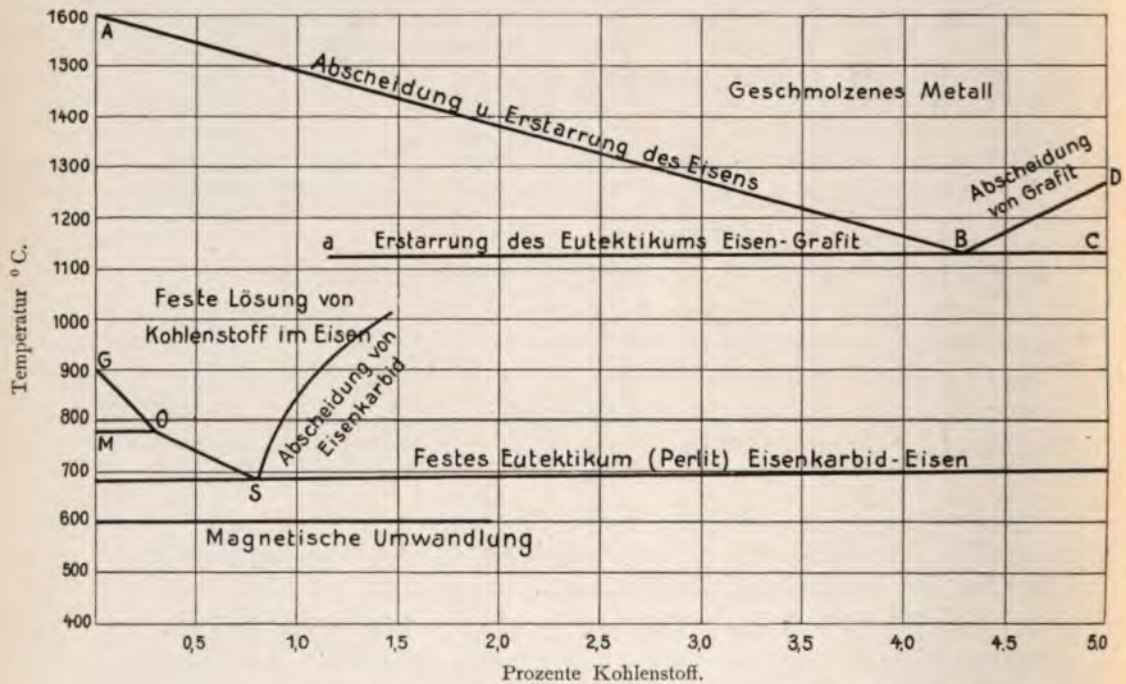


Fig. 113. Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstofflegierungen nach Roberts-Austen.

Diese Modifikation des Eisens, das  $\gamma$ -Eisen, ist beständig bis  $880^{\circ}$  oder  $Ar_3$  (in Fig. 113 G), bei welcher Temperatur es sich unter Wärmeentwicklung in  $\beta$ -Eisen umwandelt. Auch  $\beta$ -Eisen ist unmagnetisch, doch ist die Menge Kohlenstoff, welche es in fester Lösung zu halten vermag, weit geringer, vielleicht Null. Ähnlich wie der Schmelzpunkt des Eisens durch die Gegenwart von Kohlenstoff erniedrigt wird, verändert sich auch die Lage von  $Ar_3$  mit steigendem Kohlenstoffgehalte. Wird bei der weiteren Abkühlung der Punkt  $Ar_2$  erreicht (in Fig. 113 M), bei reinem Eisen  $780^{\circ}\text{C}$ , so geht das  $\beta$ -Eisen in  $\alpha$ -Eisen über. Dieses ist magnetisch und besitzt keine Löslichkeit für Kohlenstoff. Als Gefügebestandteil trägt es den Namen Ferrit.

Eine geschmolzene Legierung mit 0,2 % Kohlenstoff würde sich bei der Abkühlung folgendermaßen verhalten: Der Erstarrungspunkt liegt, dank der Gegenwart von gelöstem Kohlenstoff, tiefer als 1600° C, etwa bei 1550° C. Da bei der Temperatur 1130° C, welche der eutektischen Linie *ae* entspricht, das  $\gamma$ -Eisen bis 1,5 % Kohlenstoff in Lösung halten kann, bildet sich kein Eutektikum Eisen-Graphit, sondern die Masse verbleibt eine homogene feste Lösung, bis zum Punkte  $Ar_3$ . Bei diesem kristallisiert ein Teil des Eisens als  $\beta$ -Eisen aus und bildet später Ferrit. Der Rest reichert sich an Kohlenstoff an, verbleibt infolgedessen im  $\gamma$ -Zustande. Dieser Vorgang entspricht ganz demjenigen der Ausscheidung des Eisens aus Salzlösungen. Eine Lösung mit 5 % Kochsalz ist flüssig bis zu einer Temperatur von etwa  $-3^\circ\text{C}$  (s. Fig. 25 auf S. 28). Bei dieser scheidet sich ein Teil des Wassers als Eis ab, das heißt der überschüssige Teil des Wassers geht von einer Modifikation (der flüssigen) in die andere (die feste) über, während der Rest noch in dem flüssigen Zustande verbleibt.

Das zuerst ausgeschiedene kohlenstofffreie  $\beta$ -Eisen geht bei 780° C in  $\alpha$ -Eisen über. Die Lage dieses Punktes kann durch die Gegenwart von Kohlenstoff nicht beeinflusst werden, denn er bedeutet nur die Umwandlung von bereits ausgeschiedenem Eisen. In dem Diagramm Fig. 113 muß also die Linie *MO* horizontal verlaufen, während *GO* mit steigendem Kohlenstoffgehalte sinkt. Im Punkte *O*, in welchem die Linien *MO* und *GO* sich schneiden, geht, nach der Ansicht mancher Autoren, das ausgeschiedene Eisen unmittelbar nacheinander in den  $\beta$ - und hierauf in den  $\alpha$ -Zustand über, d. h. es fallen  $Ar_3$  und  $Ar_2$  zusammen. Es ist übrigens nicht notwendig, anzunehmen, daß bei der Umwandlung von  $\gamma$ - in  $\alpha$ -Eisen zuerst  $\beta$ -Eisen gebildet werden muß; denn ebenso, wie es in gewissen Fällen möglich ist, einen Körper aus dem festen sofort in den gasförmigen Aggregatzustand überzuführen (Sublimation), ohne daß es den flüssigen Aggregatzustand vorher annehme, kann die allotrope Umwandlung von  $\gamma$ -Eisen direkt in  $\alpha$ -Eisen nichts besonders Auffälliges bieten.

Die Vorgänge bei der weiteren Abkühlung der Legierung mit 0,2 % Kohlenstoff sind den Erscheinungen bei dem System Salz-Wasser fast identisch. In dem Maße, wie sich  $\beta$ -Eisen ausscheidet, reichert sich die übrige feste Mutterlauge mit Kohlenstoff an, während gleichzeitig die Umwandlungstemperatur  $Ar_3$  sinkt. Ist soviel Eisen ausgeschieden, daß die übrige Masse einen Gehalt von 0,9 % Kohlenstoff besitzt, so ist auch die niedrigste Temperatur erreicht, bei welcher  $\gamma$ -Eisen existenzfähig ist. Bei dem Analogon Salz-Wasser würde dies heißen: Je mehr reines Eis aus der Lösung auskristallisiert, um so salzreicher wird die Mutterlauge. Die Umwandlungstemperatur Wasser-Eis sinkt in gleichem Maße, bis die niedrigste Temperatur



erreicht ist, bei welcher Wasser als Flüssigkeit bestehen kann. Diese wird „eutektische Temperatur“ genannt, die hierbei fest werdende Mutterlauge heißt „eutektische Mischung“. Auch bei dem System Eisen-Kohlenstoff besteht eine solche eutektische Temperatur, bei welcher die bis zu dieser existierende feste Lösung in eine „eutektische Mischung“ übergeht, welche mit Perlit bezeichnet wird.

Dieses Eutektikum besteht nun nicht etwa aus nebeneinander gelagerten Teilchen von Eisen und Kohlenstoff, sondern aus Eisen und Eisencarbid von der Formel  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

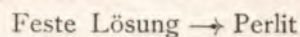
Auch für diesen Vorgang gibt es ein Analogon bei den Salzlösungen und zwar in der Eisenchlorid-Wasserreihe (s. S. 31). Eine Lösung, welche 1 Molekül Eisenchlorid auf 100 Moleküle Wasser enthält, scheidet zunächst reines Eis aus, reichert sich hierdurch an Salz an, bis bei einer Temperatur von  $-55^\circ\text{C}$  das Eutektikum  $\text{Eis} \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  erstarrt. Ist die Ausgangslösung hypereutektisch, d. h. enthält sie mehr Eisenchlorid, als der eutektischen Mischung entspricht, so scheidet sich zunächst das Hydrat aus, später bei  $-55^\circ\text{C}$  das Eutektikum.

Ähnlich wie das Eisenchlorid mit dem in großem Überschuß vorhandenen Lösungsmittel, dem Wasser, zu Hydrat verbunden ist, ist auch der Kohlenstoff an das Eisen zu Carbid gebunden. Das eutektische Gemenge, der Perlit, besteht demnach aus nebeneinander gelagerten Teilchen von Eisen und Eisencarbid. Als Strukturbestandteil heißt das reine Eisen Ferrit, das Eutektikum Perlit; das Eisencarbid  $\text{Fe}_3\text{C}$  bezeichnet man als Cementit.

Bei der weiteren Abkühlung erleidet die betrachtete Legierung mit 0,2 % Kohlenstoff keine Veränderung mehr; bei der mikroskopischen Untersuchung findet man, daß sie aus Ferrit und Perlit besteht (s. S. 166 Fig. 133). Einen ähnlichen Aufbau zeigen alle hypo-eutektischen Legierungen bis 0,9 % Kohlenstoff, der Zusammensetzung der eutektischen Mischung. Bei dieser fallen  $\text{Ar}_{3,2}$  und  $\text{Ar}_1$  zusammen in dem Punkte  $\text{Ar}_{3,2,1}$ . (In Fig. 113; S.)

Steigt der Kohlenstoffgehalt über 0,9 %, so scheidet sich zuerst Carbid als freier Cementit aus, während der Perlit bei der eutektischen Temperatur gebildet wird.

Wird der Umwandlungspunkt  $\text{Ar}_1$ , bei welchem die Reaktion



vor sich geht, unterdrückt, so kann die feste Lösung als solche bei gewöhnlicher Temperatur bestehen bleiben, und erscheint im Gefüge der Legierung als besonderer Strukturbestandteil der Martensit.

Im Jahre 1900 veröffentlichte Bakhuis Roozeboom<sup>1</sup> seine Ansichten über Eisen und Kohlenstofflegierungen, welche er sich nach den

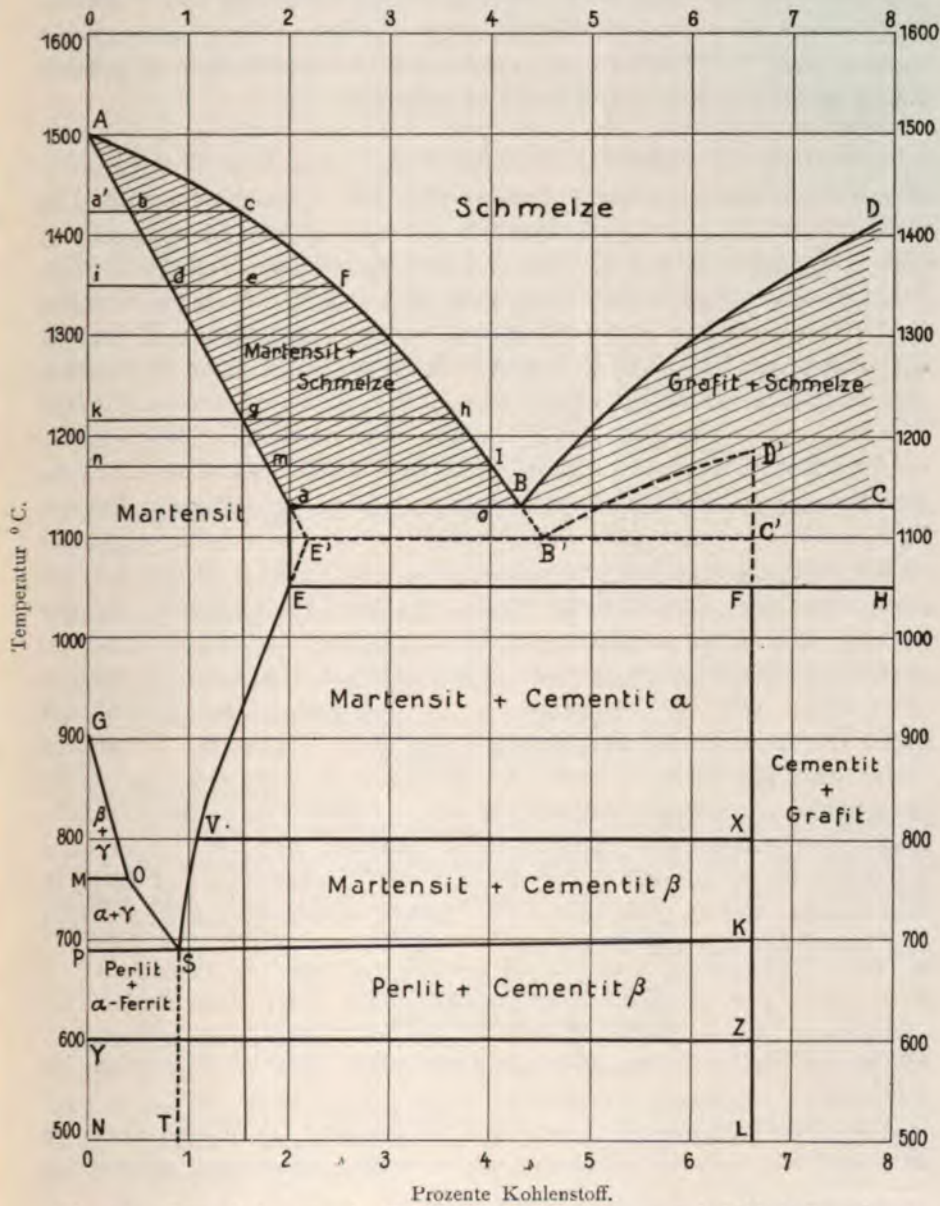


Fig. 114. Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstofflegierungen nach Bakhuis Roozeboom; die Temperaturen sind nach den von Carpenter und Keeling gegebenen Zahlen korrigiert.

1) B. Roozeboom. — Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre. Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. XXXIV, 1900. The Metallgraphist, Bd. III, S. 293. Contribution à l'étude des alliages.



Gesetzen der Phasenregel gebildet hatte, und welche später zum Teil auch experimentell durch die Arbeiten von Carpenter und Keeling nachgewiesen wurden. Fig. 114 zeigt das Erstarrungsbild von Roberts-Austen, wie es nach den Ausführungen von Roozeboom<sup>1</sup> umgeändert werden muß. Die Zahlen sind bereits nach der später zu erwähnenden Arbeit von Carpenter und Keeling<sup>2</sup> korrigiert.

Erstarrung der Gemische mit 0 bis 4,3 % Kohlenstoff.

Es soll zunächst betrachtet werden, wie die Erstarrung der Legierungen von 0 bis 2 % Kohlenstoff vor sich geht. Eine Legierung mit 1,5 % Kohlenstoff z. B. beginnt bei  $e$  Mischkristalle auszuscheiden, deren Kohlenstoffgehalt geringer ist als derjenige der übrigen Schmelze. Es ist bereits früher (s. S. 33) gezeigt worden, in welcher Weise die Erstarrung von Mischkristallen zweier Stoffe vor sich geht. Bedeutet  $a$  den Endpunkt der eutektischen Linie, d. h. den Punkt, dessen Abszisse den Höchstgehalt an Kohlenstoff angibt, welchen die Mischkristalle bei der betreffenden Temperatur besitzen können, so entspricht die Linie  $Aa$  der Linie  $CgD$  bei dem Diagramm S. 33. In andern Worten: bei der Temperatur der beginnenden Erstarrung  $C$  scheiden sich Mischkristalle ab mit einem Kohlenstoffgehalte gleich  $a'b$ . Der Punkt  $b$  ist der Schnittpunkt der Linie  $Aa$  und einer durch  $e$  gelegten Horizontalen. Bei der weiteren Abkühlung reichert sich die Mutterlauge mit Kohlenstoff an, gleichzeitig werden auch die sich ausscheidenden Mischkristalle kohlenstoffreicher. Bei der Temperatur  $e$  ist der Gehalt der Mutterlauge gleich  $if$ , derjenige der Mischkristalle  $id$ . Beim Beginn der Erstarrung hatten sich Mischkristalle mit  $ab$  % Kohlenstoff ausgeschieden. Geht die Abkühlung genügend langsam vor sich, so saugen diese Mischkristalle Kohlenstoff aus der Mutterlauge auf, so daß z. B. bei der Temperatur  $e$  die ganze Masse aus Mischkristallen mit  $id$  % Kohlenstoff und flüssiger Mutterlauge mit  $if$  % besteht. Die Menge dieser Mischkristalle läßt sich berechnen aus der Gleichung

$$\frac{\text{Menge der Mischkristalle}}{\text{Menge der Mutterlauge}} = \frac{ef}{ed},$$

welche bereits bei einer früheren Gelegenheit abgeleitet worden ist (s. S. 34).

Im Punkte  $g$  schneidet die durch die Abszisse 1,5 gelegte Vertikale die Linie  $Aa$ , d. h. die Erstarrung ist beendet. Die zuletzt ausgeschie-

1) Bakhuis Roozeboom. — Über die Anwendung der Phasenlehre auf die Gemische von Eisen und Kohlenstoff. Zeitschrift für Elektrochemie 1904, S. 489. Vortrag, gehalten auf der XI. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft.

2) Carpenter u. Keeling. — The Range of Solidification and the Critical Ranges of Iron-Carbon Alloys. Journal of the Iron and Steel Institute, May 1904. The Iron and Steel Magazine, Bd. 7, S. 628.

denen Mischkristalle besaßen einen Gehalt von  $\overline{kg}$  % Kohlenstoff, die bis zuletzt übrig gebliebene Mutterlauge enthielt  $kh$  %; der Überschuß diente dazu, die vorher ausgeschiedenen Mischkristalle, bis zum Gehalte  $kg$  % anzureichern, so daß bei der Temperatur  $g$  die ganze Masse aus homogenen Mischkristallen mit  $kg = 1,5$  % Kohlenstoff besteht.

In der beschriebenen Weise geht die Erstarrung sämtlicher Schmelzen bis 2 % Kohlenstoff vor sich. Steigt der Gehalt der flüssigen Schmelze über 2 %, so muß außer den homogenen gesättigten Mischkristallen ein Eutektikum auftreten. Bei einem Gemisch mit 4 % Kohlenstoff werden zu Beginn der Erstarrung, der Temperatur  $l$ , zunächst Mischkristalle mit  $\overline{mn}$  % Kohlenstoff ausgeschieden. Mit sinkender Temperatur werden Mischkristalle und Mutterlauge kohlenstoffreicher bis bei  $1130^{\circ}$  C die ganze Masse aus gesättigten Mischkristallen mit 2 % und Mutterlauge mit 4,3 % Kohlenstoff besteht. Die Menge der letzteren ergibt sich wie oben:

$$\frac{M}{m} = \frac{oB}{ao} \quad m = \frac{\overline{ao}}{oB} \quad M = \frac{M \cdot 2}{0,3} = 6,66 M,$$

worin  $m$  die Menge der Mutterlauge,  $M$  die Menge der Mischkristalle bedeutet.

Diese Mutterlauge erstarrt nunmehr plötzlich zu einer eutektischen Mischung Graphit-[Mischkristalle mit 2 % Kohlenstoff]. Oben war erwähnt worden, daß feste Lösungen von Kohlenstoff in Eisen mit Martensit bezeichnet werden (unabhängig von dem Kohlenstoffgehalte), so daß das Eutektikum kurz mit

#### Graphit-Martensit

bezeichnet werden kann.

Bei hypereutektischen Schmelzen, das sind solche mit mehr als 4,3 % Kohlenstoff, kristallisiert zuerst Graphit aus, bis der eutektische Gehalt von 4,3 % erreicht ist, hierauf bei  $1130^{\circ}$  C das Eutektikum Martensit-Graphit.

Ähnlich wie bei dem System Eisenchlorid-Wasser liegt auch hier die Möglichkeit einer Unterkühlung vor. Dieselbe wird ausgedrückt durch den punktierten Linienzug  $E'B'C'D'$ . Tritt der Fall einer Unterkühlung ein, so wird die Bildung von Graphit-Martensit unterdrückt; die Masse bleibt flüssig, bis die eutektische Temperatur  $B'$  erreicht ist, und nunmehr erstarrt das Ganze zu einem Konglomerat von Martensit und Eisencarbid (Cementit).

Unmittelbar nach der vollständigen Erstarrung bestehen also:

1. Alle Gemische zwischen 0 und 2 % Kohlenstoff aus homogenen Mischkristallen, dem Martensit.
2. Alle Gemische von 2 bis 4,3 % Kohlenstoff aus Mischkristallen mit 2 % Kohlenstoff, Martensit und dem Eutektikum Martensit-Graphit.



Hat Unterkühlung stattgefunden, so daß die Masse erst bei  $E' B C'$  vollständig erstarrte, so liegt das Eutektikum bei 4,5 % Kohlenstoff.



× 50.

Fig. 115. Die dunkeln, tannenbaumförmig angeordneten Bestandteile sind die primär ausgeschiedenen Mischkristalle; die Grundmasse Eutektikum Mischkristalle-Carbid.



× 750.

Fig. 116. Dasselbe Material wie Fig. 115, stärker vergrößert.

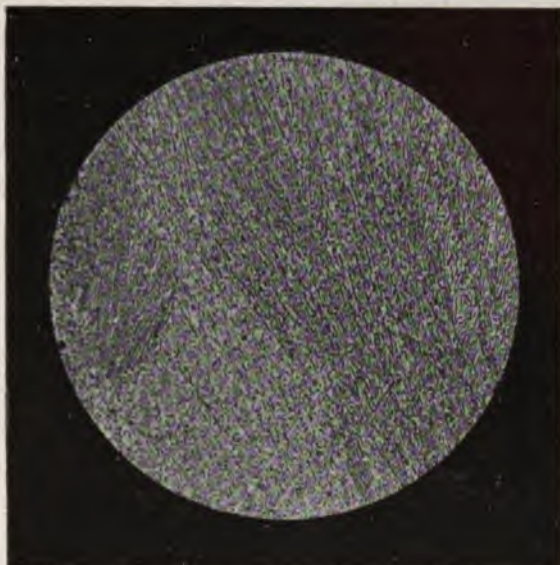
Alle Gemische zwischen 2 und 4,5 % Kohlenstoff bestehen aus Martensit mit 2 % Kohlenstoff und einem Eutektikum mit 37,5 % Cementit und 62,5 % Martensit.

3. Alle Gemische mit mehr als 4,3 % Kohlenstoff sind aufgebaut aus einem Netzwerk von Graphit, dessen Maschen mit dem Eutektikum ausgefüllt sind; da dieses Netzwerk von dem nach der Linie  $BD$  ausgeschiedenen Graphit herrührt, wird es niemals einen erheblichen Betrag ausmachen, da der Graphit infolge seines geringen spezifischen Gewichtes in der flüssigen Masse emporsteigt und als Gaarschaum auf der Oberfläche des Metallbades schwimmt.

Hat Unterkühlung stattgefunden, so bildet sich nach der Linie  $B'D'$  freier Cementit, bei  $B'C'$  das Eutektikum Cementit-Martensit.

Da die graphithaltigen Systeme nur bei langsamer Abkühlung erhalten werden können, andererseits aber durch langsame Abkühlung die bei hohen Temperaturen charakteristischen Gefüge später verändert werden, sind in

den Fig. 115 bis 121 eine Reihe von abgeschreckten, also unterkühlten, carbidhaltigen Systemen wiedergegeben<sup>1</sup>, welche die Roozeboomschen Ansichten über den Erstarrungsvorgang bestätigen. Alle hypoeutektischen Legierungen enthalten daher neben primär ausgeschiedenen Mischkristallen eine eutektische Grundmasse von Mischkristallen und Eisencarbid. Die Mischkristalle können bei ihrer Bildung frei kristallisieren; sie bilden alsdann die wohlbekannten „Tannenbaumkristalle“, welche nichts weiter sind als Kristallgerippe aus dem regulären System. Das Eutektikum ist ein inniges, mechanisches Gemenge, wie dies aus den Fig. 115 bis 121 hervorgeht. Beim Betrachten der Fig. 116 erkennt man, daß die Tannenbaumkristalle, welche eigentlich als feste Lösung ein homogenes Gefüge aufweisen müßten, aus hellen und dunkeln Bestandteilen aufgebaut sind. Wir werden später bei Besprechung der einzelnen Komponenten sehen, daß auch bei sorgfältigster Abschreckung eine beginnende Veränderung der



× 50.

Fig. 117. Eutektisches Roheisen  
(entsprechend dem Punkte *B'* in Fig. 114).  
Mischkristalle (dunkel)-Cementit (hell).



× 750.

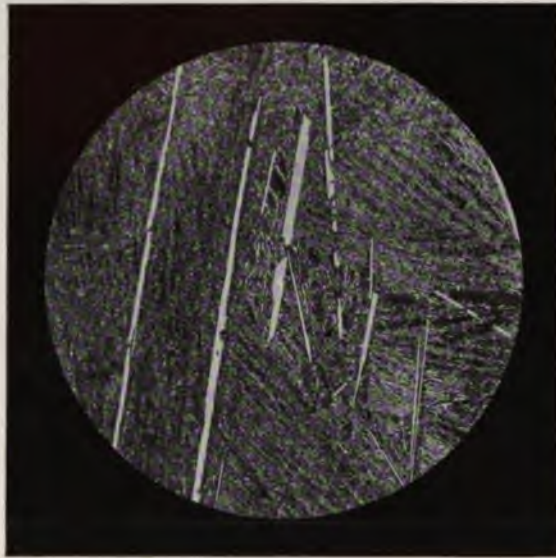
Fig. 118. Dasselbe Material wie Fig. 117,  
stärker vergrößert.

1) Goerens. — Über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse der Erstarrungs- und Erhaltungsvorgänge bei Eisen-Kohlenstofflegierungen. Metallurgie III, H. 6.



festen Lösung häufig nicht zu verhindern ist, und daß fast stets ein geringer Teil unter Bildung von Troostit (s. u.) zerfällt.

Ist der Kohlenstoffgehalt in der Nähe des eutektischen Punktes  $B'$ ,



× 50.

Fig. 119. Helle Nadeln von Cementit in dunklem Eutektikum.



× 750.

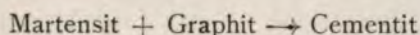
Fig. 120. Material wie Fig. 119, stärker vergrößert.

so besteht das Gefüge nur aus dem innigen Gemisch von Mischkristallen und Cementit, wie dies die Fig. 117 und 118 in 50- resp. 750-facher Vergrößerung zeigen. Hyper-eutektische Eisen-Kohlenstofflegierungen endlich müssen das nach der Linie  $B'D'$  ausgeschiedene primäre Eisencarbid in einer Grundmasse von Eutektikum erkennen lassen. Auch dieses Eisencarbid muß sich in freien Kristallen vorfinden, da es im Moment seiner Bildung von flüssiger Mutterlauge umgeben ist. Fig. 119 zeigt in 50-, Fig. 120 in 750-facher linearer Vergrößerung ein solches hyper-eutektisches Roheisen mit 4,7 % Kohlenstoff. Helle nadelförmige Cementitkristalle sind im Mischkristall-Eutektikum eingebettet.

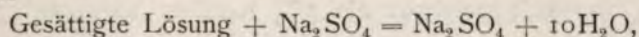
Veränderungen nach dem Erstarren in den Gemischen mit mehr als 2 % Kohlenstoff.

Zunächst sollen solche Gemische vorausgesetzt werden, bei welchen keine Unterkühlung stattgefunden hat, die also aus Mischkristallen und Eutek-

tikum Martensit-Graphit bestehen müßten. In seiner ersten Veröffentlichung nahm Roozeboom an, dieselben blieben unverändert bis  $1050^{\circ}\text{C}$ , wo die Reaktion

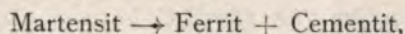


vor sich gehen soll.<sup>1</sup> Diese Umwandlung würde etwa derjenigen des Natriumsulfates entsprechen. Eine warm gesättigte Lösung von Natriumsulfat ist stets ärmer an Salz, als der Formel  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Läßt man jedoch eine solche Lösung in Gegenwart von festem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  abkühlen, so wandelt sich die Mischung unterhalb  $32^{\circ}\text{C}$  um nach der Formel



was ein vollkommenes Analogon des Systems Martensit-Graphit wäre. Da die Wärmetönung dieser Reaktion sehr schwach ist, kann sie bei der Aufnahme von Abkühlungskurven der Beobachtung leicht entgehen.

Eine zweite wichtige Umwandlung findet bei  $690^{\circ}\text{C}$  statt: Martensit geht in Perlit über, das heißt:



eine Reaktion, welche mit bedeutender Wärmeentwicklung verbunden ist.

Nach den Untersuchungen von Carpenter und Keeling läßt sich auch bei  $800^{\circ}\text{C}$  für alle Legierungen eine Wärmeentwicklung beobachten. Vorausgesetzt, daß dieselben wirklich inneren Umwandlungen entsprechen, was Osmond bezweifelt<sup>2</sup>, kann die Linie  $VX$  nur der Umwandlung einer Modifikation des Cementits in eine andere entsprechen.

1) Besonders über diesen Punkt s. spätere Diskussionen.

2) Osmond sagt in der Diskussion der Arbeit von Carpenter u. Keeling: „Bei den Legierungen zwischen 0,8 und 4,5 % Kohlenstoff kann der Punkt  $Ar_3$ , welchen die Herren Carpenter und Keeling, wenn auch schwach, doch stets wiederfinden, sehr leicht einer zufälligen Ursache zugeschrieben werden. Die in der Luft oder in irgend einem andern Mittel erhitzten Stähle entkohlen sich oberflächlich und umgeben sich so mit einer Schicht von verschiedenem Kohlungsgrade. Wenn dem so ist, und man kann sich durch die mikrographische Analyse davon leicht überzeugen, muß diese oberflächliche weiche Schicht ihre eigenen Haltepunkte geben, vorausgesetzt daß die Registriermethode genau genug ist; auf diese Weise ist der bei eutektischen und hypereutektischen Stählen auftretende Punkt  $Ar_3$  ohne weiteres erklärt.“ Bezüglich des von Carpenter u. Keeling in der Nähe von  $600^{\circ}\text{C}$  auftretenden Punktes äußert sich Osmond an derselben Stelle wie folgt: „... Der Kohlenstoff läßt den Punkt  $Ar_1$ , die Recaleszenz, erscheinen; während das Metall die Wärme abgibt, welche seine Temperatur erhöht oder zum mindesten konstant gehalten hat, kühlen sich die übrigen Teile der Vorrichtung ab; ist die Recaleszenz beendet, so befindet sich das Metall in einer verhältnismäßig kalten Umgebung; hieraus entsteht zunächst eine Beschleunigung der Wärmeabgabe, auf welche der normale Verlauf folgt. Dies könnte bei genügend hoch gekohlten Legierungen der Grund für den  $Ar_0$  genannten Haltepunkt sein, welchen ich bei meinen eigenen Untersuchungen häufig beobachtet habe, ohne ihm besondere Wichtigkeit zuzugestehen, entsprechend der gegebenen Erklärung.“



Roozeboom bezeichnet dieselben als  $\alpha$ -Cementit und  $\beta$ -Cementit. Da jedoch genauere experimentelle Grundlagen über diesen Punkt fehlen, dürfen wir diese Umwandlung nur als möglich, nicht als erwiesen betrachten.

Bei der weiteren Abkühlung tritt in der Nähe von  $600^{\circ}$  C ebenfalls eine geringe Wärmeentwicklung ein, welche nach Roozeboom dem Eisen zugeschrieben werden kann. (Vergl. hierzu die Ansicht Osmonds, Fußnote S. 155.)

#### Veränderungen nach dem Erstarren in den Gemischen mit weniger als 2 % Kohlenstoff.

Ist die Erstarrung dieser Legierungen bei den durch *Aa* angegebenen Temperaturen beendet, so besteht die Masse aus homogenen Mischkristallen, dem Martensit, deren Kohlenstoff zwischen 0 und 2 % liegt.

##### 1. Mischkristalle mit 0,85 bis 2 % Kohlenstoff.

Bei der Temperatur von  $1000^{\circ}$  C können die Mischkristalle 2 % Kohlenstoff in fester Lösung halten. Mit sinkender Temperatur vermindert sich die Löslichkeit, bis sie bei  $700^{\circ}$  C nur noch 0,85 % beträgt. Während der Abkühlung von  $1000^{\circ}$  C bis  $700^{\circ}$  C müssen also alle Legierungen mit mehr als 0,85 % Kohlenstoff denselben als Carbid (Cementit) abscheiden. Die Temperaturen, bei welchen dies geschieht, werden durch die Linie *ES* angegeben. Bei  $700^{\circ}$  C endlich werden auch die übrigen 0,85 % Kohlenstoff als Cementit ausgeschieden, indem Perlit aus dem Martensit entsteht.

##### 2. Mischkristalle mit 0 bis 0,85 % Kohlenstoff.

Alle Veränderungen, welche diese Legierungen erleiden, stehen in innigem Zusammenhange mit den Umwandlungen des Eisens selbst. Fig. 121 zeigt in vergrößertem Maßstabe den entsprechenden Teil der Fig. 114. Die Ansichten Roozebooms über die Bedeutung dieses Diagramms stimmen mit derjenigen von Roberts-Austen (S. 146) vollkommen überein. Hiernach bedeuten in Fig. 114:

*GO* Abscheidung von  $\beta$ -Eisen aus dem Martensit.

*MO* Umwandlung des bei *GO* abgeschiedenen  $\beta$ -Eisens in  $\alpha$ -Eisen.

*OS* Abscheidung von  $\alpha$ -Eisen aus Martensit.

*PS* Bildung von Perlit, d. h. Trennung von Martensit in  $\alpha$ -Eisen und Cementit.

Dies gilt für den Fall, wo sowohl  $\beta$ - als  $\alpha$ -Eisen keinen Kohlenstoff in Lösung halten können. Es ist möglich, und eine Arbeit von C. Benedicks<sup>1</sup> läßt als wahrscheinlich erscheinen, daß wenigstens  $\beta$ -Eisen

1) C. Benedicks. — Recherches physiques et physico-chimiques.

einen geringen Teil des Kohlenstoffs in fester Lösung halten kann. In dem Falle würden die Umwandlungen in  $\beta$ - und  $\alpha$ -Eisen einen ähnlichen Verlauf haben, wie dies in Fig. 121 veranschaulicht ist.

Beim Abkühlen auf die Linie  $GO$  würde, anstatt kohlenstofffreien  $\beta$ -Eisens, eine feste Lösung von Kohlenstoff in  $\beta$ -Eisen ausgeschieden werden. Ähnlich wie bei der Erstarrung von Mischkristallen zweier Stoffe, würde der Kohlenstoffgehalt dieser  $\beta$ -Eisen-Kohlenstoff-Mischkristalle geringer sein als derjenige der  $\gamma$ -Eisen-Mischkristalle, aus denen sie ausgeschieden werden. Auch hier erhält man (wenn die Abszisse von  $o'$  den Sättigungspunkt des  $\beta$ -Eisens bedeutet) den Kohlenstoffgehalt dieser  $\beta$ -Mischkristalle, indem man durch den Punkt  $a$  eine Horizontale zieht, welche  $GO'$  im Punkte  $b$  schneidet,  $bc$  ist alsdann der Kohlenstoffgehalt der Mischkristalle, welche sich zuerst ausscheiden; der weitere Verlauf ist demjenigen bei der Erstarrung der Legierungen bei 2 % Kohlenstoff absolut identisch.

Ähnlich würde die Abscheidung der Mischkristalle von  $\alpha$ -Eisen mit Kohlenstoff vor sich gehen, in der Voraussetzung, daß dasselbe 0,05 % Kohlenstoff in fester Lösung zu halten vermöchte.

Wenn spätere Versuche, namentlich diejenigen von Carpenter und Keeling, bewiesen haben, daß die Erstarrung der Legierungen mit weniger als 2 % Kohlenstoff in der von Roozeboom abgeleiteten Art und Weise unter Bildung von Mischkristallen vor sich geht, so fehlte dieser Beweis für den Endpunkt der Erstarrung bei höher gekohlten Materialien. Namentlich die Behauptung, es bilde sich zunächst ein Eutektikum Martensit-Graphit, ist mit den Erfahrungen der Praxis nicht in Einklang zu bringen.

Wenn bei 1130° C ein Eutektikum Graphit-Martensit gebildet wird, so müßte ein rasch abgekühltes Eisen mehr Graphit aufweisen, als ein

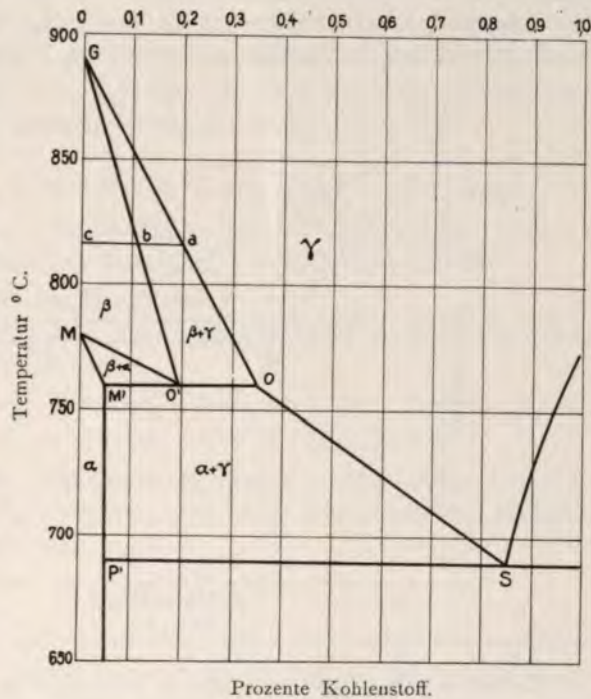


Fig. 121.



langsam abgekühltes; dies ist nicht der Fall, sondern, je langsamer ein hoch gekohltes Eisen sich abkühlt, um so mehr Graphit scheidet sich aus. Bei diesem Vorgange spielt das Silicium eine so wichtige Rolle, daß man früher geglaubt hat, es wäre zur Erzeugung von graphithaltigem Eisen unbedingt erforderlich; jedoch ist von Tiemann<sup>1</sup>, später von Wüst<sup>2</sup> und Charpy<sup>3</sup> nachgewiesen worden, daß auch Roheisen mit geringen Spuren von Silicium bei hinreichend langsamer Abkühlung einen erheblichen Teil seines Kohlenstoffs in der Form von Graphit abscheiden kann.

Einen Versuch, die Erstarrungsvorgänge der Eisen-Kohlenstofflegierungen durch eine Theorie zu erklären, welche den Erfahrungen der Praxis besser entspricht, machte Prof. Heyn.<sup>4</sup> Derselbe geht von

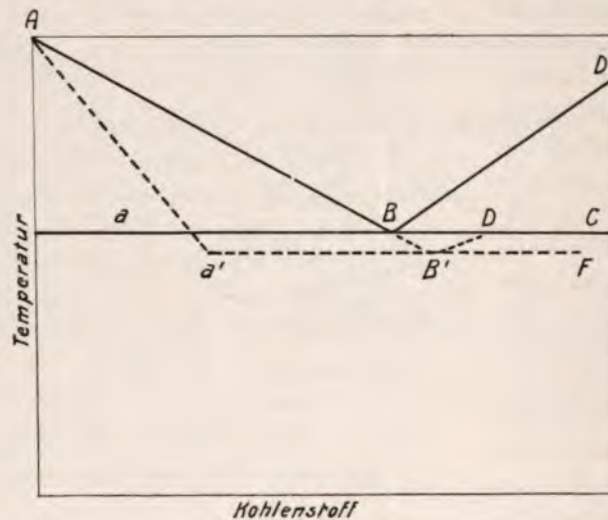


Fig. 122.

der Tatsache aus, daß man durch Glühen von weißem Roheisen den Kohlenstoff in Form von Temperkohle zur Ausscheidung bringen kann. Aus diesem Grunde muß man das System Eisen-elementarer Kohlenstoff als das stabile auffassen, während die übrigen Systeme lediglich als Unterkühlungen aufzufassen sind. Diese Verhältnisse veranschaulicht Fig. 122. Hierin bedeuten die voll ausgezogenen Linien das stabile System Eisen + Graphit. Dieser endgültige Gleichgewichtszustand wird

1) Hugh P. Tiemann. — The temperature limits for the separation of graphite from martensite in pure cast iron. The Metallographist IV, S. 313.

2) F. Wüst. — Beiträge zur Kenntnis der Eisen-Kohlenstofflegierungen höheren Kohlenstoffgehaltes. Metallurgie III, H. 1, S. 1.

3) Charpy. — Comptes rendus 1906.

4) Heyn. — Labile und metastabile Gleichgewichte in Eisen-Kohlenstofflegierungen. Zeitschrift für Elektrochemie 1904, S. 491.

jedoch erst allmählich erreicht, während in den meisten Fällen eine Unterkühlung eintritt; statt der stabilen Erstarrung nach der Linie  $aBC$  erfolgt dieselbe metastabil bei der niedrigeren Temperatur  $a'B'F$ ; die weiteren Umwandlungen ergeben sich aus dem früher Gesagten.

Wie schon angedeutet, betrachtet Heyn das System Eisen-Kohlenstoff als stabil, weil in den Fällen, wo die Unterkühlung aufgehoben wird, der elementare Kohlenstoff sich stets in einer Umgebung von Ferrit befindet. Lichtbild 145 S. 173 zeigt ein weißes Roheisen nur mit Spuren von Silicium. Nach 50stündigem Glühen bei  $980^{\circ}C$  im luftleeren Raume zeigte dasselbe das Aussehen Lichtbild 146 S. 174. Die schwarzen Punkte von Kohlenstoff, Temperkohle, sind umgeben von lichten Höfen, dem Ferrit; an diesen Stellen ist der stabile Gleichgewichtszustand erreicht, während dies bei den die Höfe voneinander trennenden Perlitmassen noch nicht der Fall ist.

#### Die Konstituenten der Eisen-Kohlenstofflegierungen.

In dem Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstofflegierungen Fig. 114 S. 149 waren folgende Gefügebestandteile unterschieden worden:

1. Das kohlenstofffreie Eisen, der Ferrit.
2. Das Eisencarbid  $Fe_3C$ , der Cementit, und deren eutektisches Gemisch, der Perlit.
3. Die feste Lösung des Kohlenstoffs im Eisen, der Martensit.
4. Der Kohlenstoff als Graphit oder Temperkohle.

Nunmehr sollen die Eigenschaften dieser verschiedenen Bestandteile studiert und gezeigt werden, wie man dieselben auf metallographischem Wege nachweisen kann.

#### Der Ferrit.

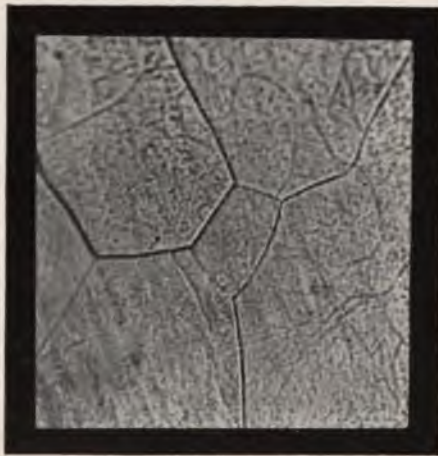
Der Ferrit ist chemisch reines oder doch kohlenstofffreies  $\alpha$ -Eisen. Durch Relief- und Ätzpolieren löst er sich in Körner auf, deren Oberfläche durch längere Behandlung aufgerauht erscheint. Fig. 123 zeigt ein solches Vorkommen bei 500facher Vergrößerung. Durch Behandlung mit Jodtinktur und Pikrinsäure verändert der Ferrit sich in gleicher Weise.

Sehr charakteristisch ist die Einwirkung der Salpetersäure. Zunächst werden die Körner gleichmäßig, aber je nach der Orientierung der kleinen Kriställchen, aus welchen sie aufgebaut sind, verschieden rasch angegriffen. Unter dem Mikroskop bemerkt man, daß einzelne Körner hervorstehen, andere treten zurück, wodurch die Begrenzungslinien sich scharf abzeichnen. Die einzelnen Körner sind meistens durch mehr oder minder gerade Linien begrenzt, welche jedoch keine kristallinische Orientierung besitzen. Man hat sich deren Bildung in der Weise zu denken, daß während der Erstarrung sich Kristallisationszentren



bilden, von denen ausgehend das Kristallkonglomerat wächst, bis es mit der Masse des nächsten zusammenstößt, auf diese Weise unregelmäßige Polyeder bildend. Hieraus geht hervor, daß die Begrenzungslinien der Ferritkörner mit dem Kristallsystem des Eisens in keinem Zusammenhang stehen; ein solches Korn ist demnach als allotrimorpher Eisenkristall zu betrachten, da seine geometrische Form nicht mit der inneren Symmetrie übereinstimmt. Im Gegensatz hierzu stehen idiomorphe Kristalle, bei welchen äußere und innere Symmetrie einander entsprechen, wie dies zum Beispiel bei den sogenannten Tannenbaumkristallen des Eisens der Fall ist.

Bei längerer Einwirkung der Salpetersäure beginnen die verschiedenen Körner sich zu färben. Die Färbung ist abhängig von der Konzentration der Säure und ändert sich mit der Zeit. Wählt man eine Konzentration von 2 ccm konzentrierter Salpetersäure auf 1000 ccm Wasser, so färben sich einzelne Körner gelb bis braun, andere bleiben farblos. Diese Färbungen lassen sich durch Abwischen mittels sehr weichen Lederläppchens nicht entfernen. Behandelt man dieselbe Probe mit einer stärkeren Säure (etwa 2 ccm  $\text{HNO}_3$  auf 100 ccm Wasser), so kann man ähnliche Erscheinungen beobachten wie bei dem Anlassen an der Luft. Die einzelnen Körner färben sich der Reihe nach gelb, braun, purpurfarben, blau, doch sind



× 500.

Fig. 123. Ferrit.

Die einzelnen Körner sind durch einen unregelmäßigen, polygonalen Linienzug begrenzt. Jedes Kristallkorn ist durch die Behandlung mit Pikrinsäure aufgeraut.

diese Überzüge nicht sehr beständig und lassen sich durch Abwischen entfernen. Zur Erklärung dieser Erscheinungen bemerkt Osmond<sup>1</sup>, daß die Einwirkung der Salpetersäure in zwei Phasen verläuft: Zuerst bildet sich ein dünnes Oxydhäutchen oder irgend eine andere Verbindung, deren Farbe sich mit der Dicke verändert. Gleichzeitig hat die Salpetersäure die Tendenz, diese Verbindung aufzulösen. Geht diese Lösung ebenso rasch vor sich wie die Bildung der Schicht, so bleibt das betreffende Korn ungefärbt. Im andern Falle wird es die ganze Farbenskala der Oxydschichten durchlaufen, und zwar mit einer Geschwindigkeit,

1) Osmond. — Méthode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone. Contribution à l'étude des alliages 1901. S. 285. Paris, Chamerot et Renouard. Deutsch von L. Heurich. Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

welche von der Differenz Bildungsgeschwindigkeit weniger Lösungsgeschwindigkeit des Oxydes abhängig ist.

Über die innere Struktur dieser einzelnen Ferritkörner kann man durch verlängerte Einwirkung der verschiedenen Reagentien Aufschluß erlangen.

Am besten eignen sich hierzu nach Heyn<sup>1</sup>, Osmond<sup>2</sup>, Stead<sup>3</sup>, Andrews<sup>4</sup> Kupferammoniumchloridlösung, verdünnte Salpetersäure, 20prozentige warme Schwefelsäure mit nachfolgendem Bad von verdünnter Salpetersäure.

Durch die Untersuchungen von Tschernoff<sup>5</sup>, Gautier<sup>6</sup>, Martens<sup>7</sup>, Fulton<sup>8</sup>, besonders aber die eingehenden Arbeiten von Osmond<sup>9</sup> und Cartaud<sup>10</sup> ist nachgewiesen, daß die drei Modifikationen des Eisens im regulären System kristallisieren. Den Nachweis hierfür erbrachten die Forscher in der Art, daß sie Eisenchlorid im Wasserstoffstrom bei Temperaturen reduzierten, welche den verschiedenen allotropen Formen des Eisens entsprechen. Die auf diese Weise erhaltenen Kristalle wurden unter dem Mikroskop untersucht. Die Osmondschen Resultate sind kurz die folgenden:

Gamma-Eisen kommt in allen Kombinationen des Hexaeders mit dem Oktaeder vor.

Beta- und Alpha-Eisen kristallisieren in den Formen des Hexaeders und sind isomorph; dieselben können Mischkristalle miteinander bilden, worauf auch der Haltepunkt  $A_2$  hinweist. Derselbe beschränkt sich nämlich nicht auf eine bestimmte Temperatur, sondern auf ein größeres Temperaturintervall, während welchem die  $\beta$ -Kristalle zunächst Mischkristalle mit wenig  $\alpha$ -Eisen bilden. Dieses nimmt nach und nach zu, bis die ganze Masse nur noch aus  $\alpha$ -Eisen besteht. Auch die übrigen bei diesem Haltepunkte stattfindenden Veränderungen, z. B. die Ausdehnung der magnetischen Eigenschaften sind nicht plötzlich, sondern allmählich, wie dies von Le Chatelier beobachtet worden ist.

1) Heyn. — Mitteilungen aus den k. techn. Versuchsanstalten 1898. S. 310 bis 331.

2) Osmond. — Méthode générale . . . s. Fußnote S. 160.

3) Stead. — Journal of the Iron and Steel Institute 1898. I, S. 145.

4) Andrews. — Engineering t. LX. 1895. S. 88.

5) Tschernoff. — Proceedings Institution Mechanical Engineers. Jan. 1880, Seite 152.

6) Gautier. — Bulletin de la Société minéralogique. Vol. II, S. 210. 1879.

7) Martens. — Stahl und Eisen. Februar 1887.

8) Fulton. — Metallurgy of Steel. S. 148.

9) Osmond. — On the Crystallography of Iron. — Annales des Mines. Januar 1900. The Metallographist III, S. 181. 275.

10) Osmond und G. Cartaud. — On the Crystallography of Iron. — Annales des Mines. August 1900. The Metallurgist IV, S. 119. 236.



Gamma-Eisen ist weder mit Beta- noch mit Alpha-Eisen isomorph. Die Umwandlung von der  $\gamma$ - in die  $\beta$ -Modifikation findet dementsprechend plötzlich statt, was wiederum damit zusammenhängt, daß  $Ar_3$  sich nicht auf ein Intervall verbreitet, sondern bei einer bestimmten Temperatur stattfindet.



× 5.

Fig. 124. Schweiß Eisen.

In der Walzrichtung geschliffen. Schwarze Schlackeneinschlüsse von einer Muttermasse aus Ferrit umgeben.

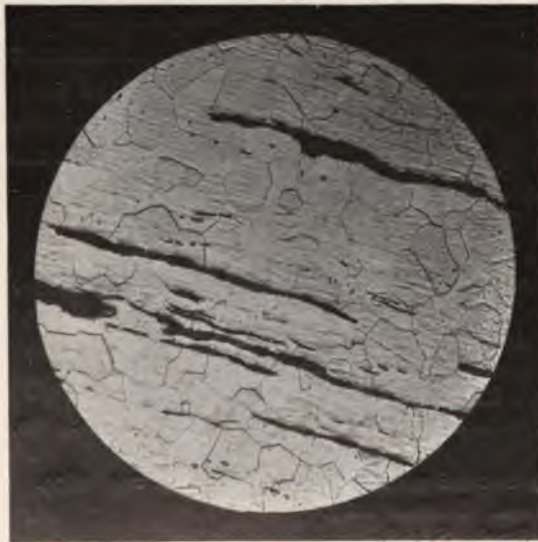


× 5.

Fig. 125. Fluß Eisen.

In der Walzrichtung geschliffen, frei von Schlackeneinschlüssen.

Ein weiterer Unterschied zwischen den verschiedenen Modifikationen des Eisens besteht in deren Verhalten zum Kohlenstoff; Benedicks glaubt auch metallographische Unterschiede namentlich zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eisen festgestellt und den Beweis geliefert zu haben, daß  $\beta$ -Eisen bis zu 0,27 % Kohlenstoff in fester Lösung zu halten vermag. Auch Roozeboom hatte diese Vermutung bereits ausgesprochen, doch fehlen genügende experimentelle Bestätigungen, um diese feste Lösung, welche Benedicks mit dem Namen Ferronit bezeichnet, als ein Strukturelement betrachten zu können.



× 50.

Fig. 126. Schweiß Eisen

wie Fig. 124. Der Ferrit ist durch Ätzen mit  $HNO_3$  in Körner aufgelöst.

in fester Lösung zu halten vermag. Auch Roozeboom hatte diese Vermutung bereits ausgesprochen, doch fehlen genügende experimentelle Bestätigungen, um diese feste Lösung, welche Benedicks mit dem Namen Ferronit bezeichnet, als ein Strukturelement betrachten zu können.

Der Ferrit bildet den Hauptbestandteil sämtlicher kohlenstoffarmen Eisensorten. Da er Silicium, Phosphor, Mangan in einer ziemlich erheblichen Menge in fester Lösung zurückzuhalten vermag, bestehen

auch die schlackenfreien technischen sehr weichen Flußeisensorten aus Ferrit, welcher allerdings häufig von Desoxydationsprodukten mechanisch durchsetzt sein kann. Schweiß-eisen enthält dagegen stets Schlackeneinschlüsse, von denen die Eisenmasse in Adern durchzogen wird. Bei geringer Vergrößerung weist das Schweiß-eisen in der Walzrichtung schwarze Striemen auf, von denen das Flußeisen frei ist, wie dies aus den Fig. 124 und 125 hervorgeht. Fig. 126 zeigt den Ferrit des Schweiß-eisens, durch Ätzen in Körner aufgelöst. Bei stärkerer Vergrößerung kann man erkennen, daß die Schlacke aus mehreren Gefügebestandteilen aufgebaut ist (s. Fig. 127 und 128).

#### Der Cementit.

Cementit ist ein Eisen-carbid von der Formel  $Fe_3C$ . Dasselbe wurde 1885 zuerst nachgewiesen durch die Arbeiten von Abel und Deering<sup>1</sup>, welche feststellten, daß in langsam abgekühlten Stählen nach dem Auflösen in sehr verdünnten Säuren ein Rückstand verblieb, dessen

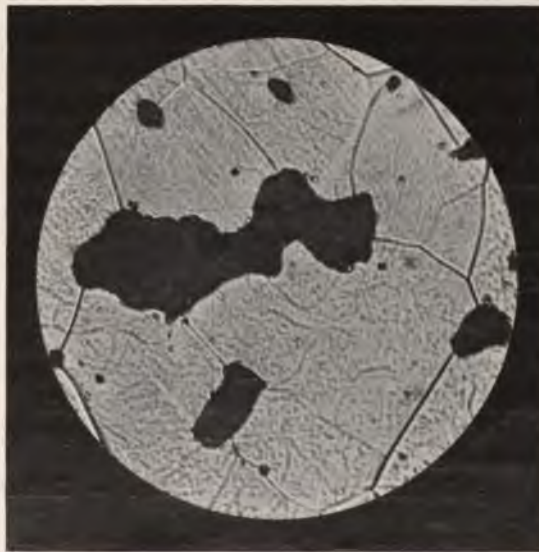
1) Abel und Deering. — Proc. of the Inst. of Mech. Engineers 1885. S. 30.



× 500.

Fig. 127. Schweiß-eisen.

In der Walzrichtung geschnitten. Zeigt die Längsschnitte der Schlackenadern. In diesen lassen sich helle und dunkle Partien erkennen, ein Beweis dafür, daß in Schlacken, ähnlich wie bei Legierungen, ein Zerfall der erstarrenden Masse stattfindet.



× 500.

Fig. 128. Schweiß-eisen.

Quer zur Walzrichtung geschnitten. Zeigt die Querschnitte der Schlackenadern.



Formel ziemlich genau  $\text{Fe}_3\text{C}$  entsprach. Die Versuche wurden später von Müller<sup>1</sup>, Osmond und Werth<sup>2</sup>, Arnold und Read<sup>3</sup>, Benedicks<sup>4</sup>, Mylius, Förster und Schöne<sup>5</sup>, Moissan<sup>6</sup> wiederholt und die Schlüsse von Abel und Deering bestätigt. Bei all diesen Versuchen wurden sorgfältig ausgeglühte, sehr langsam abgekühlte Stahlproben benutzt, doch gelang es auch im besten Falle nicht, die gesamte Menge des in dem Materiale enthaltenen Kohlenstoffs als Carbide abzuscheiden. Der als Carbide zu erhaltende Kohlenstoff betrug nach Arnold und Read 72 bis 94,9 % der Gesamtmenge. Bei langsam ausgeglühtem Roheisen steigt der Fehlbetrag noch weit höher, wie dies aus jüngeren Versuchen von Wüst<sup>7</sup> hervorgeht. Andererseits entspricht die Zusammensetzung des abgeschiedenen Carbides nicht immer der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{C}$  mit 66,7 % Kohlenstoff. Bei den höher gekohlten Legierungen schwankt dieser Gehalt nach den Versuchen von Campbell und Kennedy<sup>8</sup> zwischen 6,67 und 9,67 %. Letzterer Gehalt entspricht einem Carbide von der Formel  $\text{Fe}_2\text{C}$ ; auch Benedicks glaubt aus seinen Untersuchungen auf die Existenz dieses Carbides  $\text{Fe}_2\text{C}$  schließen zu müssen. Der schwankende Kohlenstoffgehalt des durch verdünnte Säuren abgeschiedenen Eisencarbides würde eine ungezwungene Erklärung durch die Annahme finden, daß ein wechselndes Gemisch der beiden Carbide im Stahle enthalten ist. Andererseits gibt aber die leichte Zersetzlichkeit des Carbides zu denken. Bekanntlich wird es bei dem Abkühlen hoch erhitzter Eisen-Kohlenstofflegierungen mit mehr als 0,9 % Kohlenstoff als freier Cementit abgeschieden, später bei dem Punkte  $A_1$  vermischt mit Ferrit als Perlit. Während die dickeren Cementitwände des freien Cementits einer etwaigen geringen oxydierenden Wirkung leicht widerstehen, bieten die feinen Carbide lamellen des Perlits, welche oft weniger als 0,001 mm Dicke haben, diesen Einflüssen eine sehr große Oberfläche dar: Werden auf diese Weise gewisse Mengen des Cementits zersetzt, unter Abspaltung von Kohlenstoff, so kann hierdurch eine An-

1) Müller. — Grundzüge einer Theorie des Stahls. Stahl und Eisen 1888. Seite 291.

2) Osmond und Werth. — Annales des Mines 1885. II.

3) Arnold und Read. — The chemical relations of carbon and iron. Journal of the chemical Society 1894. Vol. LXV, S. 788.

4) C. Benedicks. — Recherches physiques et physico-chimiques des aciers au carbone.

5) Mylius, Förster und Schöne. — Zeitschr. f. anorg. Chemie. Bd. 13. 1896. S. 38.

6) Moissan. — Comptes Rendus 122, S. 421.

7) Wüst. — a. a. O.

8) Campbell und Kennedy. — Probable Existence of a new carbide of iron,  $\text{Fe}_2\text{C}$ . Journal of the Iron and Steel Institute 1902. II. The Metallographist. VI, Seite 139.

reicherung an letzterem entstehen, ohne daß man die Existenz von  $\text{Fe}_2\text{C}$  anzunehmen braucht.

Als Gefügebestandteil kann man den Cementit stets an seiner Härte erkennen: dieselbe beträgt nach Müller<sup>1</sup> 6 nach der Mohsschen Skala, ist also größer als diejenige einer gehärteten Stahlnadel.

Wie aus seiner Genesis hervorgeht, kann der Cementit sowohl als unabhängiger Cementit als auch in der Form eines Strukturbestandteiles des Eutektikums Ferrit-Cementit, dem Perlit, auftreten. Wie zu erwarten ist, sind diese beiden Arten von Cementit chemisch vollständig identisch, wie dies aus den Analysen Ledeburs<sup>2</sup> unzweifelhaft hervorgeht. Wenn man auch häufig bei der Abscheidung des Eisencarbides durch verdünnte Säuren oder die Weylsche Methode<sup>3</sup> zwei Bestandteile im Rückstande unterscheiden kann, einen glänzenden und einen matten, so darf man daraus nicht auf die Existenz zweier Carbide schließen, indem die verschiedenen Formen, die kompakte und die fein lamellare, sehr leicht eine solche Verschiedenheit im Aussehen hervorrufen können.

Bei der Entwicklung der Struktur bleibt der Cementit dank seiner Härte und Widerstandsfähigkeit im Relief und farblos glänzend. Nur die Ätzung mit Natriumpikrat<sup>4</sup> färbt denselben braun bis braunschwarz, während die übrigen Strukturbestandteile unangegriffen bleiben. Diese Methode ist deshalb sehr wertvoll, um im Zweifelsfalle den Cementit mit Sicherheit nachzuweisen. Auf ein eigentümliches Verhalten macht Le Chatelier<sup>5</sup> aufmerksam: Wenn die Dicke der Cementitlamellen weniger als 0,001 mm beträgt, so wirkt das Natriumpikrat hierauf nicht ein. Ist also der Perlit sehr fein, so bleibt er ungefärbt, eine Erscheinung, welche noch keine genügende Erklärung gefunden hat.

Lichtbild 129 zeigt eine Lamelle Cementit in einem Eisen mit etwas mehr als 0,02% Kohlenstoff; die umgebende Masse ist Ferrit. Dies Auftreten von freiem Cementit ist ein scharfer Beweis dafür, daß das  $\alpha$ -Eisen, der Ferrit, keinen Kohlenstoff in fester Lösung halten kann.



× 1500.

Fig. 129. Schweiß Eisen mit 0,024% C. Cementitlamelle umgeben von Ferrit.

1) Müller. — Stahl und Eisen VIII. 1898. S. 292.

2) Ledebur. — Stahl und Eisen Bd. VIII, S. 742. Bd. XI, S. 294.

3) Weyl. — Journal Chem. Soc. Bd. LXV, S. 788. August 1894.

4) S. S. 119.

5) Le Chatelier. — Examen métallographique des fers, aciers et fontes. Rapport de la Section de métallurgie du congrès internationale de Liège 1905. Tome I, S. 269.



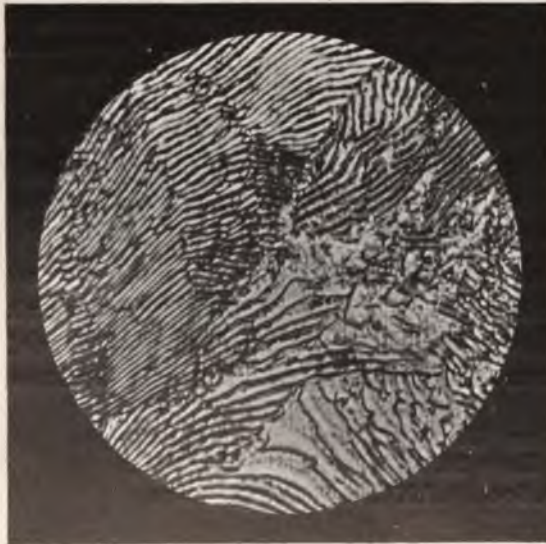
### Der Perlit.

Entsprechend seiner Natur als Eutektikum muß der Perlit ein inniges mechanisches Gemenge von Cementit und Ferrit sein; als ein



× 750.

Fig. 130. Hypo-eutektischer Stahl.  
Lamellarer Perlit + Ferrit.



× 750.

Fig. 131. Eutektischer Stahl. Lamellarer Perlit.

solches erscheint derselbe auch stets, wenn die Abkühlung der betreffenden Probe langsam genug verlief, um den beiden Bestandteilen eine räumliche Trennung zu gestatten. Die Fig. 130, 131, 132 zeigen dieses charakteristische Vorkommen des sogenannten lamellaren Perlites deutlich. Ist die Abkühlung übertrieben langsam, oder glüht man eine Probe mit lamellar ausgebildetem Perlit während längerer Zeit bei einer Temperatur unter  $700^{\circ}\text{C}$ , so vervollständigt sich die räumliche Trennung der Ferrit- und Cementitstückchen in der Art, daß der Cementit unabhängige Globuliten bildet, welche in einer Grundmasse von Ferrit eingelagert sind. Man hat diesem Vorkommen häufig den Namen körniger Perlit gegeben. Fig. 133 zeigt

dieses Vorkommen in Roh-eisen, welches längere Zeit unterhalb  $700^{\circ}\text{C}$  geglüht wurde. Diese Veränderung des Perlites durch anhaltendes Glühen erklärt ein lange als rätselhaft angesehenes Vorkommen von strukturfreiem Cementit neben strukturfreiem Ferrit, welches von verschiedenen Forschern beobachtet worden ist.<sup>1</sup> Man hielt nämlich das gleichzeitige Vorkommen von freiem Ferrit und freiem Cementit aus

1) Lange. — Metallographist. Bd. 6, S. 9.

dem Grunde für ausgeschlossen, weil sowohl bei hypo- als auch bei hyper-eutektischen Legierungen die Bildung des Eutektikums, des Perlites, vor sich gehen muß. Besonders Sauveur wies mit Nachdruck darauf hin, daß wohl Ferrit-Perlit, Perlit-Cementit, niemals aber Ferrit-Cementit beobachtet werden könnten. Hierbei übersah man jedoch, daß in dem Augenblick, in welchem der Perlit gebildet wird, Ferrit und Cementit räumlich voneinander getrennt werden; wird die Probe unterhalb der eutektischen Temperatur irgend einer Operation unterworfen, etwa dem Glühen, der mechanischen Bearbeitung, so ist nicht ausgeschlossen, daß verschiedene Cementitlamellen sich zu einem größeren Komplex vereinigen. Osmond weist darauf hin, daß dieser unabhängige Cementit neben Ferrit die letzte Gleichgewichtsstufe ist, nach welcher, wie weiter unten gezeigt wird, die Reaktion Martensit  $\rightarrow$  Perlit verläuft, und er nennt diese Stufe strukturelles Gleichgewicht.

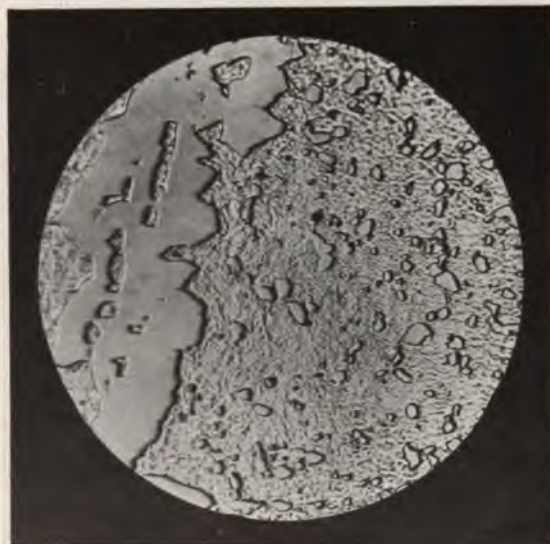
Dem unbewaffneten Auge erscheint der Perlit in perlmutterglänzenden Flächen, woher sein Name rührt. Sorby<sup>1</sup> hatte ihn mit dem Namen perlmutterartiger Bestandteil bezeichnet.

<sup>1</sup>) Sorby. — On microscopic photographs of various kinds of Iron and Steel. Brit. Ass. Rep. 1864. II. Tl., S. 189.



× 500.

Fig. 132. Hyper-eutektischer Stahl. Freier Cementit umgeben von lamellarem Perlit.



× 750.

Fig. 133. Weißes Roheisen. Freier (massiver) Cementit und körniger Perlit (Gemisch von Cementitglobuliten in einer Grundmasse von Ferrit).



Dieselben Ursachen, welche bei der Perlmutter das eigenartige Schillern hervorrufen, wirken auch beim Perlit. Bei beiden wirken kleine nebeneinandergelagerte Lamellen als Gitter; die hierdurch hervorgerufenen Interferenzerscheinungen veranlassen besondere Lichteffekte, welche bereits von Fresnel studiert und erklärt worden sind.



× 50.

Fig. 134. Flußeisen 0,08 % C.  
2 Minuten in Pikrinsäure geätzt. Die helle Grundmasse ist Ferrit, die dunkeln Flecken Perlit resp. Sorbit.



Fig. 135. Material wie Fig. 134.  
Einzelne Perlitinsel in 1500facher lin. Vergr.  
umgeben von Ferrit.

Je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung sind die einzelnen Cementitlamellen des Perlites räumlich mehr oder weniger weit voneinander getrennt: je rascher die Abkühlung, um so näher rücken sie zusammen, bis schließlich auch das stärkste Mikroskop die einzelnen nicht mehr erkennen läßt. Gleichzeitig nimmt der Perlit die Eigenschaft an, durch das Ätzpolieren, Jod, gefärbt zu werden. Osmond hat diesem Bestandteil den Namen

#### Sorbit

gegeben, zu Ehren des Vaters der Metallographie. Osmond<sup>1</sup> bezeichnet den Sorbit als denjenigen Bestandteil, bei welchem das chemische Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, das heißt: Wenn die feste Lösung von Kohlenstoff im Eisen bei der eutektischen Temperatur in Perlit, d. i. räumlich getrennten Cementit und Ferrit, übergeht, so ist das chemische Gleichgewicht erreicht, sobald diese Trennung vollständig ist. Kann dieselbe aus irgend einem Grunde nicht quantitativ verlaufen, sondern bleibt ein Teil

1) Osmond. — Revue de métallurgie 1904.

des Cementits noch in Lösung, so ist das chemische Gleichgewicht unvollständig, und es erscheint der Sorbit. Der Prozeß würde also wie folgt verlaufen:

Sorbit: unvollständiges chemisches, unvollständiges strukturelles Gleichgewicht;

lamellarer Perlit: vollständiges chemisches, unvollständiges strukturelles Gleichgewicht;

körniger Perlit: unabhängiger Cementit neben unabhängigem Ferrit, vollständiges chemisches und strukturelles Gleichgewicht.

Der Perlit resp. Sorbit bildet in Verbindung mit dem Ferrit die Masse des Konstruktionsstahles. Bei geringerer Vergrößerung erscheint der letztere nach kurzem Ätzen als ein Netzwerk von Ferritkörnern, welches von einer dem Kohlenstoffgehalte des Materiales entsprechenden Anzahl von dunkeln Perlit- oder Sorbitfeldern durchsetzt ist. So zeigen Fig. 134 und 135 in 50- resp. 1500facher linearer Vergrößerung eine Probe von Thomasflußeisen mit 0,08 % Kohlenstoff. In bearbeitetem Material findet man stets die Perlit- resp. Sorbitfelder unregelmäßig zerstreut wie in Fig. 134. Bei gegossenen Legierungen, insbesondere



× 100.

Fig. 136. - Cementstahl.

Der Sorbit ist in der Weise angeordnet, daß die kristallinische Orientierung des Ferrits dabei zur Geltung kommt. Man kann deutlich die dem regulären System eigene Dreieckstruktur unterscheiden. Außer Ferrit (hell) und Perlit (dunkel) einige kleine Schlackeneinschlüsse.



× 100.

Fig. 137. Cementstahl.

Sorbit. Oben etwas heller Ferrit. Dasselbe Material wie Fig. 136. Das Bild ist einer mehr dem Rande zu liegenden kohlenstoffreichen Stelle entnommen. Wenige Schlackeneinschlüsse.



Dieselben Ursachen, welche bei der Perlmutter das eigenartige Schillern hervorrufen, wirken auch beim Perlit. Bei beiden wirken kleine nebeneinandergelagerte Lamellen als Gitter; die hierdurch hervorgerufenen Interferenzerscheinungen veranlassen besondere Lichteffekte, welche bereits von Fresnel studiert und erklärt worden sind.



× 50.

Fig. 134. Flußeisen 0,08 % C.  
2 Minuten in Pikrinsäure geätzt. Die helle Grundmasse ist Ferrit, die dunkeln Flecken Perlit resp. Sorbit.



Fig. 135. Material wie Fig. 134.  
Einzelne Perlitinsel in 1500facher lin. Vergr.  
umgeben von Ferrit.

Je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung sind die einzelnen Cementitlamellen des Perlites räumlich mehr oder weniger weit voneinander getrennt: je rascher die Abkühlung, um so näher rücken sie zusammen, bis schließlich auch das stärkste Mikroskop die einzelnen nicht mehr erkennen läßt. Gleichzeitig nimmt der Perlit die Eigenschaft an, durch das Ätzpolieren, Jod, gefärbt zu werden. Osmond hat diesem Bestandteil den Namen

#### Sorbit

gegeben, zu Ehren des Vaters der Metallographie. Osmond<sup>1</sup> bezeichnet den Sorbit als denjenigen Bestandteil, bei welchem das chemische Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, das heißt: Wenn die feste Lösung von Kohlenstoff im Eisen bei der eutektischen Temperatur in Perlit, d. i. räumlich getrennten Cementit und Ferrit, übergeht, so ist das chemische Gleichgewicht erreicht, sobald diese Trennung vollständig ist. Kann dieselbe aus irgend einem Grunde nicht quantitativ verlaufen, sondern bleibt ein Teil

1) Osmond. — Revue de métallurgie 1904.

des Cementits noch in Lösung, so ist das chemische Gleichgewicht unvollständig, und es erscheint der Sorbit. Der Prozeß würde also wie folgt verlaufen:

Sorbit: unvollständiges chemisches, unvollständiges strukturelles Gleichgewicht;

lamellarer Perlit: vollständiges chemisches, unvollständiges strukturelles Gleichgewicht;

körniger Perlit: unabhängiger Cementit neben unabhängigem Ferrit, vollständiges chemisches und strukturelles Gleichgewicht.

Der Perlit resp. Sorbit bildet in Verbindung mit dem Ferrit die Masse des Konstruktionsstahles. Bei geringerer Vergrößerung erscheint der letztere nach kurzem Ätzen als ein Netzwerk von Ferritkörnern, welches von einer dem Kohlenstoffgehalte des Materiales entsprechenden Anzahl von dunkeln Perlit- oder Sorbitfeldern durchsetzt ist. So zeigen Fig. 134 und 135 in 50- resp. 1500facher linearer Vergrößerung eine Probe von Thomasflußeisen mit 0,08 % Kohlenstoff. In bearbeitetem Material findet man stets die Perlit- resp. Sorbitfelder unregelmäßig zerstreut wie in Fig. 134. Bei gegossenen Legierungen, insbesondere



× 100.

Fig. 136. Cementstahl.

Der Sorbit ist in der Weise angeordnet, daß die kristallinische Orientierung des Ferrits dabei zur Geltung kommt. Man kann deutlich die dem regulären System eigene Dreieckstruktur unterscheiden. Außer Ferrit (hell) und Perlit (dunkel) einige kleine Schlackeneinschlüsse.



× 100.

Fig. 137. Cementstahl.

Sorbit. Oben etwas heller Ferrit. Dasselbe Material wie Fig. 136. Das Bild ist einer mehr dem Rande zu liegenden kohlenstoffreichen Stelle entnommen. Wenige Schlackeneinschlüsse.



Dieselben Ursachen, welche bei der Perlmutter das eigenartige Schillern hervorrufen, wirken auch beim Perlit. Bei beiden wirken kleine nebeneinandergelagerte Lamellen als Gitter; die hierdurch hervorgerufenen Interferenzerscheinungen veranlassen besondere Lichteffekte, welche bereits von Fresnel studiert und erklärt worden sind.



× 50.

Fig. 134. Flußeisen 0,08 % C.  
2 Minuten in Pikrinsäure geätzt. Die helle Grundmasse ist Ferrit, die dunkeln Flecken Perlit resp. Sorbit.



Fig. 135. Material wie Fig. 134.  
Einzelne Perlitinsel in 1500facher lin. Vergr.  
umgeben von Ferrit.

Je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung sind die einzelnen Cementitlamellen des Perlites räumlich mehr oder weniger weit voneinander getrennt: je rascher die Abkühlung, um so näher rücken sie zusammen, bis schließlich auch das stärkste Mikroskop die einzelnen nicht mehr erkennen läßt. Gleichzeitig nimmt der Perlit die Eigenschaft an, durch das Ätzpolieren, Jod, gefärbt zu werden. Osmond hat diesem Bestandteil den Namen

#### Sorbit

gegeben, zu Ehren des Vaters der Metallographie. Osmond<sup>1</sup> bezeichnet den Sorbit als denjenigen Bestandteil, bei welchem das chemische Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, das heißt: Wenn die feste Lösung von Kohlenstoff im Eisen bei der eutektischen Temperatur in Perlit, d. i. räumlich getrennten Cementit und Ferrit, übergeht, so ist das chemische Gleichgewicht erreicht, sobald diese Trennung vollständig ist. Kann dieselbe aus irgend einem Grunde nicht quantitativ verlaufen, sondern bleibt ein Teil

1) Osmond. — Revue de métallurgie 1904.

des Cementits noch in Lösung, so ist das chemische Gleichgewicht unvollständig, und es erscheint der Sorbit. Der Prozeß würde also wie folgt verlaufen:

Sorbit: unvollständiges chemisches, unvollständiges strukturelles Gleichgewicht;

lamellarer Perlit: vollständiges chemisches, unvollständiges strukturelles Gleichgewicht;

körniger Perlit: unabhängiger Cementit neben unabhängigem Ferrit, vollständiges chemisches und strukturelles Gleichgewicht.

Der Perlit resp. Sorbit bildet in Verbindung mit dem Ferrit die Masse des Konstruktionsstahles. Bei geringerer Vergrößerung erscheint der letztere nach kurzem Ätzen als ein Netzwerk von Ferritkörnern, welches von einer dem Kohlenstoffgehalte des Materiales entsprechenden Anzahl von dunkeln Perlit- oder Sorbitfeldern durchsetzt ist. So zeigen Fig. 134 und 135 in 50- resp. 1500facher linearer Vergrößerung eine Probe von Thomasflußeisen mit 0,08 % Kohlenstoff. In bearbeitetem Material findet man stets die Perlit- resp. Sorbitfelder unregelmäßig zerstreut wie in Fig. 134. Bei gegossenen Legierungen, insbesondere



× 100.

Fig. 136. Cementstahl.

Der Sorbit ist in der Weise angeordnet, daß die kristallinische Orientierung des Ferrits dabei zur Geltung kommt. Man kann deutlich die dem regulären System eigene Dreieckstruktur unterscheiden. Außer Ferrit (hell) und Perlit (dunkel) einige kleine Schlackeneinschlüsse.



× 100.

Fig. 137. Cementstahl.

Sorbit. Oben etwas heller Ferrit. Dasselbe Material wie Fig. 136. Das Bild ist einer mehr dem Rande zu liegenden kohlenstoffreichen Stelle entnommen. Wenige Schlackeneinschlüsse.



Dieselben Ursachen, welche bei der Perlmutter das eigenartige Schillern hervorrufen, wirken auch beim Perlit. Bei beiden wirken kleine nebeneinandergelagerte Lamellen als Gitter; die hierdurch hervorgerufenen Interferenzerscheinungen veranlassen besondere Lichteffekte, welche bereits von Fresnel studiert und erklärt worden sind.



× 50.

Fig. 134. Flußeisen 0,08 % C.  
2 Minuten in Pikrinsäure geätzt. Die helle Grundmasse ist Ferrit, die dunkeln Flecken Perlit resp. Sorbit.



Fig. 135. Material wie Fig. 134.  
Einzelne Perlitinseln in 1500facher lin. Vergr.  
umgeben von Ferrit.

Je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung sind die einzelnen Cementitlamellen des Perlites räumlich mehr oder weniger weit voneinander getrennt: je rascher die Abkühlung, um so näher rücken sie zusammen, bis schließlich auch das stärkste Mikroskop die einzelnen nicht mehr erkennen läßt. Gleichzeitig nimmt der Perlit die Eigenschaft an, durch das Ätzpolieren, Jod, gefärbt zu werden. Osmond hat diesem Bestandteil den Namen

#### Sorbit

gegeben, zu Ehren des Vaters der Metallographie. Osmond<sup>1</sup> bezeichnet den Sorbit als denjenigen Bestandteil, bei welchem das chemische Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, das heißt: Wenn die feste Lösung von Kohlenstoff im Eisen bei der eutektischen Temperatur in Perlit, d. i. räumlich getrennten Cementit und Ferrit, übergeht, so ist das chemische Gleichgewicht erreicht, sobald diese Trennung vollständig ist. Kann dieselbe aus irgend einem Grunde nicht quantitativ verlaufen, sondern bleibt ein Teil

1) Osmond. — Revue de métallurgie 1904.

des Cementits noch in Lösung, so ist das chemische Gleichgewicht unvollständig, und es erscheint der Sorbit. Der Prozeß würde also wie folgt verlaufen:

Sorbit: unvollständiges chemisches, unvollständiges strukturelles Gleichgewicht;

lamellarer Perlit: vollständiges chemisches, unvollständiges strukturelles Gleichgewicht;

körniger Perlit: unabhängiger Cementit neben unabhängigem Ferrit, vollständiges chemisches und strukturelles Gleichgewicht.

Der Perlit resp. Sorbit bildet in Verbindung mit dem Ferrit die Masse des Konstruktionsstahles. Bei geringerer Vergrößerung erscheint der letztere nach kurzem Ätzen als ein Netzwerk von Ferritkörnern, welches von einer dem Kohlenstoffgehalte des Materiales entsprechenden Anzahl von dunkeln Perlit- oder Sorbitfeldern durchsetzt ist. So zeigen Fig. 134 und 135 in 50- resp. 1500facher linearer Vergrößerung eine Probe von Thomasflußeisen mit 0,08 % Kohlenstoff. In bearbeitetem Material findet man stets die Perlit- resp. Sorbitfelder unregelmäßig zerstreut wie in Fig. 134. Bei gegossenen Legierungen, insbesondere



× 100.

Fig. 136. Cementstahl.

Der Sorbit ist in der Weise angeordnet, daß die kristallinische Orientierung des Ferrits dabei zur Geltung kommt. Man kann deutlich die dem regulären System eigene Dreieckstruktur unterscheiden. Außer Ferrit (hell) und Perlit (dunkel) einige kleine Schlackeneinschlüsse.



× 100.

Fig. 137. Cementstahl.

Sorbit. Oben etwas heller Ferrit. Dasselbe Material wie Fig. 136. Das Bild ist einer mehr dem Rande zu liegenden kohlenstoffreichen Stelle entnommen. Wenige Schlackeneinschlüsse.



Dieselben Ursachen, welche bei der Perlmutter das eigenartige Schillern hervorrufen, wirken auch beim Perlit. Bei beiden wirken kleine nebeneinandergelagerte Lamellen als Gitter; die hierdurch hervorgerufenen Interferenzerscheinungen veranlassen besondere Lichteffekte, welche bereits von Fresnel studiert und erklärt worden sind.



× 50.

Fig. 134. Flußeisen 0,08 % C.  
2 Minuten in Pikrinsäure geätzt. Die helle Grundmasse ist Ferrit, die dunkeln Flecken Perlit resp. Sorbit.



Fig. 135. Material wie Fig. 134.  
Einzelne Perlitinseln in 1500facher lin. Vergr.  
umgeben von Ferrit.

Je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung sind die einzelnen Cementitlamellen des Perlites räumlich mehr oder weniger weit voneinander getrennt: je rascher die Abkühlung, um so näher rücken sie zusammen, bis schließlich auch das stärkste Mikroskop die einzelnen nicht mehr erkennen läßt. Gleichzeitig nimmt der Perlit die Eigenschaft an, durch das Ätzpolieren, Jod, gefärbt zu werden. Osmond hat diesem Bestandteil den Namen

#### Sorbit

gegeben, zu Ehren des Vaters der Metallographie. Osmond<sup>1</sup> bezeichnet den Sorbit als denjenigen Bestandteil, bei welchem das chemische Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, das heißt: Wenn die feste Lösung von Kohlenstoff im Eisen bei der eutektischen Temperatur in Perlit, d. i. räumlich getrennten Cementit und Ferrit, übergeht, so ist das chemische Gleichgewicht erreicht, sobald diese Trennung vollständig ist. Kann dieselbe aus irgend einem Grunde nicht quantitativ verlaufen, sondern bleibt ein Teil

1) Osmond. — Revue de métallurgie 1904.

des Cementits noch in Lösung, so ist das chemische Gleichgewicht unvollständig, und es erscheint der Sorbit. Der Prozeß würde also wie folgt verlaufen:

Sorbit: unvollständiges chemisches, unvollständiges strukturelles Gleichgewicht;

lamellarer Perlit: vollständiges chemisches, unvollständiges strukturelles Gleichgewicht;

körniger Perlit: unabhängiger Cementit neben unabhängigem Ferrit, vollständiges chemisches und strukturelles Gleichgewicht.

Der Perlit resp. Sorbit bildet in Verbindung mit dem Ferrit die Masse des Konstruktionsstahles. Bei geringerer Vergrößerung erscheint der letztere nach kurzem Ätzen als ein Netzwerk von Ferritkörnern, welches von einer dem Kohlenstoffgehalte des Materiales entsprechenden Anzahl von dunkeln Perlit- oder Sorbitfeldern durchsetzt ist. So zeigen Fig. 134 und 135 in 50- resp. 1500facher linearer Vergrößerung eine Probe von Thomasflußeisen mit 0,08 % Kohlenstoff. In bearbeitetem Material findet man stets die Perlit- resp. Sorbitfelder unregelmäßig zerstreut wie in Fig. 134. Bei gegossenen Legierungen, insbesondere



× 100.

Fig. 136. Cementstahl.

Der Sorbit ist in der Weise angeordnet, daß die kristallinische Orientierung des Ferrits dabei zur Geltung kommt. Man kann deutlich die dem regulären System eigene Dreieckstruktur unterscheiden. Außer Ferrit (hell) und Perlit (dunkel) einige kleine Schlackeneinschlüsse.



× 100.

Fig. 137. Cementstahl.

Sorbit. Oben etwas heller Ferrit. Dasselbe Material wie Fig. 136. Das Bild ist einer mehr dem Rande zu liegenden kohlenstoffreichen Stelle entnommen. Wenige Schlackeneinschlüsse.



Dieselben Ursachen, welche bei der Perlmutter das eigenartige Schillern hervorrufen, wirken auch beim Perlit. Bei beiden wirken kleine nebeneinandergelagerte Lamellen als Gitter; die hierdurch hervorgerufenen Interferenzerscheinungen veranlassen besondere Lichteffekte, welche bereits von Fresnel studiert und erklärt worden sind.



× 50.

Fig. 134. Flußeisen 0,08 % C.  
2 Minuten in Pikrinsäure geätzt. Die helle Grundmasse ist Ferrit, die dunkeln Flecken Perlit resp. Sorbit.



Fig. 135. Material wie Fig. 134.  
Einzelne Perlitinsel in 1500facher lin. Vergr.  
umgeben von Ferrit.

Je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung sind die einzelnen Cementitlamellen des Perlites räumlich mehr oder weniger weit voneinander getrennt: je rascher die Abkühlung, um so näher rücken sie zusammen, bis schließlich auch das stärkste Mikroskop die einzelnen nicht mehr erkennen läßt. Gleichzeitig nimmt der Perlit die Eigenschaft an, durch das Ätzpolieren, Jod, gefärbt zu werden. Osmond hat diesem Bestandteil den Namen

#### Sorbit

gegeben, zu Ehren des Vaters der Metallographie. Osmond<sup>1</sup> bezeichnet den Sorbit als denjenigen Bestandteil, bei welchem das chemische Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, das heißt: Wenn die feste Lösung von Kohlenstoff im Eisen bei der eutektischen Temperatur in Perlit, d. i. räumlich getrennten Cementit und Ferrit, übergeht, so ist das chemische Gleichgewicht erreicht, sobald diese Trennung vollständig ist. Kann dieselbe aus irgend einem Grunde nicht quantitativ verlaufen, sondern bleibt ein Teil

<sup>1</sup>) Osmond. — Revue de métallurgie 1904.



des Cementits noch in Lösung, so ist das chemische Gleichgewicht unvollständig, und es erscheint der Sorbit. Der Prozeß würde also wie folgt verlaufen:

Sorbit: unvollständiges chemisches, unvollständiges strukturelles Gleichgewicht;

lamellarer Perlit: vollständiges chemisches, unvollständiges strukturelles Gleichgewicht;

körniger Perlit: unabhängiger Cementit neben unabhängigem Ferrit, vollständiges chemisches und strukturelles Gleichgewicht.

Der Perlit resp. Sorbit bildet in Verbindung mit dem Ferrit die Masse des Konstruktionsstahles. Bei geringerer Vergrößerung erscheint der letztere nach kurzem Ätzen als ein Netzwerk von Ferritkörnern, welches von einer dem Kohlenstoffgehalte des Materiales entsprechenden Anzahl von dunkeln Perlit- oder Sorbitfeldern durchsetzt ist. So zeigen Fig. 134 und 135 in 50- resp. 1500facher linearer Vergrößerung eine Probe von Thomasflußeisen mit 0,08 % Kohlenstoff. In bearbeitetem Material findet man stets die Perlit- resp. Sorbitfelder unregelmäßig zerstreut wie in Fig. 134. Bei gegossenen Legierungen, insbesondere



× 100.

Fig. 136. Cementstahl.

Der Sorbit ist in der Weise angeordnet, daß die kristallinische Orientierung des Ferrits dabei zur Geltung kommt. Man kann deutlich die dem regulären System eigene Dreieckstruktur unterscheiden. Außer Ferrit (hell) und Perlit (dunkel) einige kleine Schlackeneinschlüsse.



× 100.

Fig. 137. Cementstahl.

Sorbit. Oben etwas heller Ferrit. Dasselbe Material wie Fig. 136. Das Bild ist einer mehr dem Rande zu liegenden kohlenstoffreichen Stelle entnommen. Wenige Schlackeneinschlüsse.

aber cementiertem Material, ist meistens der Perlit eigenartig angeordnet, wie aus Fig. 136 hervorgeht. Da der Ferrit kristallinisch aufgebaut ist, geschieht die Ausscheidung resp. das Eindringen des Perlites nach den



× 400.

Fig. 138. Werkzeugstahl (ausgeglüht). Heller Cementit, in Perlit eingebettet.



× 50.

Fig. 139. Weißes Roheisen. Perlit dunkel, Cementit hell.

kristallinisch orientierten Spaltflächen des Ferrites. Fast reines Sorbit zeigt Fig. 137.

Die höher kohlenstoffhaltigen Legierungen bis zu einem Gehalt von etwa 1,8 % Kohlenstoff finden ihre Hauptverwendung bei Werkzeugstählen. Einen solchen mit 1,6 % Kohlenstoff im ausgeglühten Zustande zeigt Fig. 138.

Die Eisen-Kohlenstofflegierungen mit mehr als etwa 1,8 % Kohlenstoff werden mit dem Namen Roheisen bezeichnet. Diejenigen Sorten, deren gesamte Kohlenstoffmenge in gebundener Form vorhanden ist, welche also keinen elementaren Kohlenstoff enthalten, bezeichnet man als „weißes Roheisen“, wie solches in Fig. 139 in 50-, Fig. 140 in 500facher linearer Vergrößerung dargestellt ist. Man erkennt aus Fig. 139, daß die dunklen Perlitfelder reihenförmig angeordnet sind, und daß die einzelnen Reihen häufig senkrecht zueinander verlaufen. Ferner ist der helle Cementit der Fig. 139 durch zahllose kleine Inselchen durchbrochen. Dieses eigenartige Gefügeaussehen findet seine Erklärung in

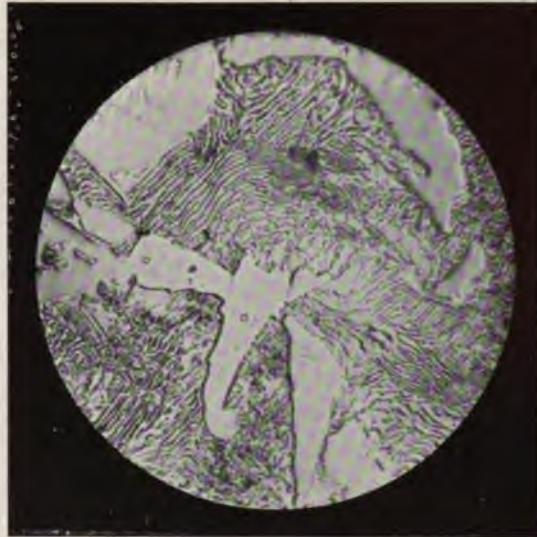


der Art und Weise, wie Roheisen erstarrt. (Näheres hierüber s. S. 151.) Geht der Übergang des geschmolzenen Roheisens in den festen Zustand bei  $1130^{\circ}\text{C}$  sehr langsam vor sich, so wird ein großer Teil des Kohlenstoffes als

#### Graphit

ausgeschieden. Das Material wird alsdann mit dem Namen „graues Roheisen“ bezeichnet. Der Graphit bildet dünne Blättchen im Innern der Metallmasse. Auf einem Schlitze erscheint er daher meist unter der Form von langgestreckten, schwarzen Adern, wie die Lichtbilder Fig. 141 bis 143 dies erkennen lassen. Ist der Kohlenstoff nur zum Teil als Graphit zur Abscheidung gelangt, so bezeichnet man das Material als „halbiertes Roheisen“. Die graphithaltigen Teile treten alsdann auf der Bruchfläche in der Gestalt kleiner dunkler Höfchen auf, welche dem Bruchquerschnitt ein gesprenkeltes Aussehen verleihen. Einen Übergang von weißem zu grauem Roheisen gibt Fig. 141 in 500facher Vergrößerung wieder.

In vielen Fällen, namentlich bei anhaltendem Glühen von Roheisen bei



× 500.

Fig. 140. Weißes Roheisen, Cementit (hell) in Grundmasse von Perlit.



× 500.

Fig. 141. Halbiertes Roheisen. Grenze zwischen weißem und grauem, graphithaltigem Material. Weiß unten: Cementit hell, von kleinen Perlitinseln zerteilt. Grau oben: Graphitadern, umgeben von lamellarem Perlit.

Temperaturen unterhalb  $700^{\circ}\text{C}$  sowie bei etwas erheblichem Siliciumgehalt, treten größere helle Höfe von freiem Ferrit auf. Um letzteren



× 50.

Fig. 142. Graues Roheisen.

Schwarze Adern von Graphit. Helle Adern von Cementit, das übrige ist lamellarer Perlit.

gegangen, um weiß, d. h. graphitfrei zu erstarren, so kann durch nachträgliches Glühen in der Nähe von  $1000^{\circ}\text{C}$  der vorhandene Cementit zerlegt werden unter Bildung von

von etwa gleichzeitig vorhandenem Cementit zu unterscheiden, bedient man sich mit Vorteil der Härtebestimmung mittels Ritzens. Diese Probe wird in der Weise sehr einfach ausgeführt, daß man mit einer gehärteten Stahlnadel über die prüfende Stelle leicht ritzt. Der Cementit wird alsdann nicht angegriffen, während Ferrit und Perlit tief durchfurcht werden. Fig. 144 zeigt ein graues Roheisen, welches in dieser Weise behandelt worden ist.

Ist die Erstarrung des Roheisens rasch genug vor sich

gegangen, um weiß, d. h. graphitfrei zu erstarren, so kann durch nachträgliches Glühen in der Nähe von  $1000^{\circ}\text{C}$  der vorhandene Cementit zerlegt werden unter Bildung von



× 500.

Fig. 143. Graues Roheisen.

Material wie Fig. 142. Zeigt die lamellare Struktur des Perlits.

#### Temperkohle.

Der Vorgang der Temperkohlebildung ist in den Fig. 145, 146, 147 anschaulich illustriert. Fig. 145 zeigt ein rasch abgekühltes, weißes Eisen, welches hellen Cementit in verhältnismäßig feiner Verteilung aufweist, von einer dunklen Grundmasse durchsetzt, welche aus schlecht ausgebildetem Perlit (Sorbit) besteht. Dieses Material, während 50 Stunden auf  $980^{\circ}\text{C}$  im luftleeren Raume geblüht, zeigte nach langsamem Erkalten das Ge-



füge Fig. 146, in stärkerer Vergrößerung Fig. 147. Schwarze, unregelmäßige Knoten sind von lichten Höfen umgeben, zwischen den letzteren befinden sich graue Säume von Perlit. Das vorher glasharte Material läßt sich mit Leichtigkeit feilen, entsprechend seiner Zusammensetzung Temperkohle, Ferrit, Perlit. Wird die so gebildete Temperkohle auf irgend eine Weise, etwa durch Oxydation, entfernt, so bleibt ein Eisen, welches nur aus Ferrit und Perlit besteht, also schmiedbar ist. Diese Verwandlung des weißen, spröden, nicht schmiedbaren Gusses in weichen Stahl nennt man Tempern, das Endprodukt Temperguß oder schmiedbaren Guß.<sup>1</sup> In Fig. 148 ist das Gefüge eines solchen getemperten Stück Eisens wiedergegeben. Man erkennt auf dem Bilde nur einzelne verschieden stark gefärbte Ferritkörner und einige Überreste von Temperkohle.

#### Der Martensit.

Oberhalb des Linienzuges *G O S E* befindet sich der Kohlenstoff der Legierungen im Zustande der festen Lösung. Erhält man ihn hierin durch Abschrecken in



× 500.

Fig. 144. Graues Roheisen.

Graphit (schwarze Adern), Cementit (helle Felder), Perlit: lamellare Grundmasse. Ein Nadelriß durchzieht die Fläche. Der Cementit ist nicht geritzt.

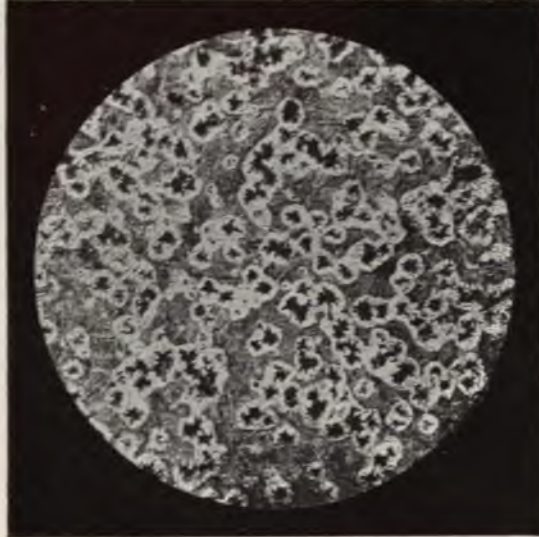


× 500.

Fig. 145. Weißes Roheisen.  
Cementit (hell), Sorbit (dunkel).

1) Wüst. — a. a. O.

Eiswasser, so wird die Umwandlung entsprechend  $A_1$  unterdrückt und es erscheint nur Martensit als einziger Bestandteil. Die Struktur des-



× 50.

Fig. 146. Temperkohlebaltiges Roheisen.  
Material von Fig. 145 bei 900° C. geglüht.  
Temperkohle: Schwarze Nester. Ferrit: Weiße Höfe  
um die Temperkohle. Perlit: Graue Grundmasse.



× 500.

Fig. 147. Material wie Fig. 146.  
Temperkohle, Ferrit, Perlit.

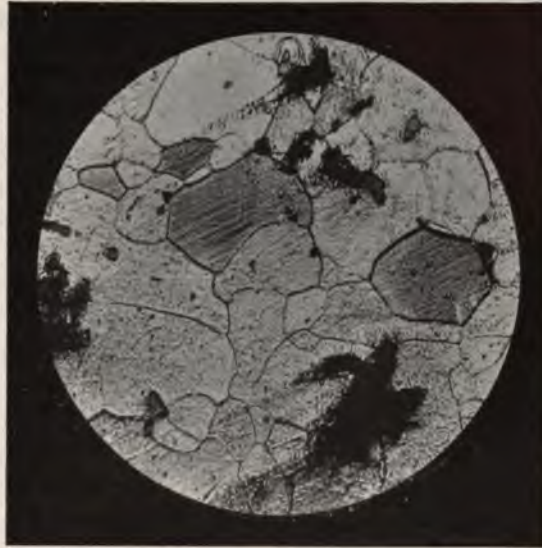
selben wird durch Reliefpolieren nur schwer aufgelöst, entsprechend der gleichmäßigen Härte der Masse. Als sicherstes Mittel zum Bloßlegen des Gefüges gilt eine alkoholische Lösung von Salzsäure (s. S. 118). Dieselbe zeigt, daß der Martensit aus einem System von Nadeln aufgebaut ist, welche parallel den Seiten eines gleichschenkligen Dreieckes verlaufen, was auf eine kristallinische Struktur und zwar diejenige des regulären Systems hindeutet.

Der Martensit bezeichnet also nicht einen Gefügebestandteil von bestimmter Zusammensetzung, sondern die ganze Reihe der festen Lösungen von Kohlenstoff in Eisen. Auch seine übrigen Eigenschaften, insbesondere die Härte, sind dementsprechend veränderlich zwischen denjenigen des reinen Eisens und denjenigen der gesättigten Lösung, welche häufig nach dem Vorschlage von Howe<sup>1</sup> mit dem Namen Hardenit bezeichnet wird. Fig. 149 zeigt das Vorkommen des Martensits.

1) Howe. — Iron Steel and other Alloys.



Da nach dem vorhergehenden der Martensit als eine feste Lösung von Eisencarbid in  $\gamma$ -Eisen aufzufassen ist, müssen sich die Eigenschaften von Lösungen auch bei dem Martensit wiederfinden. Eine Haupteigenschaft der Lösungen besteht nun darin, daß der gelöste Stoff sich ähnlich verhält wie ein Gas, nämlich bestrebt ist, ein möglichst großes Volumen einzunehmen. Eine Folge dieses Bestrebens ist der Vorgang der Diffusion, durch welchen nach und nach ein Ausgleich der Zusammensetzung durch die ganze Lösung stattfindet, indem der gelöste Stoff von konzentrierteren Teilen der Lösung zu verdünnteren hinwandert. Daß auch die feste Lösung des Eisencarbides im Eisen dieses Diffusionsbestreben besitzt, zeigt der folgende, lehrreiche Versuch, welcher durch die Lichtbilder Fig. 150 und 151 illustriert wird. Wird eine Probe von grauem Eisen in innige Berührung mit reinem, kohlenstoffarmen Eisen gebracht, etwa durch Einkeilen, und das Ganze auf eine über  $710^{\circ}\text{C}$  liegende Temperatur erhitzt, so wandert nach und nach der Kohlenstoff aus dem grauen Eisen in das reine Eisen hinüber. Beim Wiederabkühlen muß man daher finden, daß das reine Eisen reicher an Perlit geworden ist, wie ein Vergleich der beiden Lichtbilder Fig. 150 und 151 ohne weiteres lehrt.



× 500.

Fig. 148. Temperguß (Si-haltig).

Grundmasse aus Ferrit, mit Überresten aus Temperkohle.



Fig. 149. Werkzeugstahl, abgeschreckt.  
Martensit.

Wird eine Stahlprobe während des Haltepunktes  $A_{r_1}$  abgeschreckt, oder ist im Augenblicke des Abschreckens noch ungelöster Cementit in der Probe, so erscheint ein neuer Bestandteil, welchen Osmond



Fig. 150.  
Oberer Teil: Graues Roheisen.  
Unterer Teil: Reines Flußeisen mit wenig Perlit.



Fig. 151.  
Material wie Fig. 150 nach dem Glühen.  
Der Kohlenstoff ist aus dem grauen Eisen  
in das reine Eisen hinübergewandert, wo-  
durch dieser perlitreicher geworden ist.

### Troostit

nennt, zu Ehren des verdienten französischen Forschers Troost. In seinen ersten Veröffentlichungen äußert sich Osmond über diesen Bestandteil nur mit äußerster Reserve. Doch scheint nach den jüngsten Versuchen von Le Chatelier<sup>1</sup> seine Bildung wie folgt vor sich zu gehen. Bei dem Endpunkte  $A_{r_1}$  geht der Cementit in Lösung, um schließlich Martensit zu bilden. Dieser Lösungsvorgang verläuft in zwei Phasen, welche sich durch die Beobachtung der Ausdehnung während des Erhitzens leicht verfolgen lassen. Sobald der Punkt  $A_{r_1}$  erreicht ist, zieht sich die Legierung plötzlich zusammen, worauf unmittelbar eine ebensogroße Volumvermehrung folgt, welche etwa 0,1 % beträgt. Schreckt man nun die Probe zu Beginn der Kontraktion ab, so besteht die ganze Masse noch aus Perlit (Le Chatelier benutzte bei diesem Versuche einen eutektischen Stahl mit 0,9 % Kohlenstoff). Im Augenblicke der maximalen Volumverminderung abgeschreckt, bestand die Probe nur aus Troostit, mit wenig Perlit und Martensit. Reiner Martensit trat auf, sobald die Probe ihr ursprüngliches Volumen wieder angenommen hatte.

Unter dem Mikroskop erscheint der Troostit in Form von harten Knoten, welche durch Pikrinsäure,

1) Le Chatelier. — Observations sur le mémoire de M. B. Roozeboom. Contribution à l'étude des alliages, S. 379.



Jod u. a. braun bis blaugrau gefärbt werden. Lichtbilder Fig. 152, 153, 154 zeigen, daß er sehr leicht in unmittelbarer Nähe des Cementits auftritt.

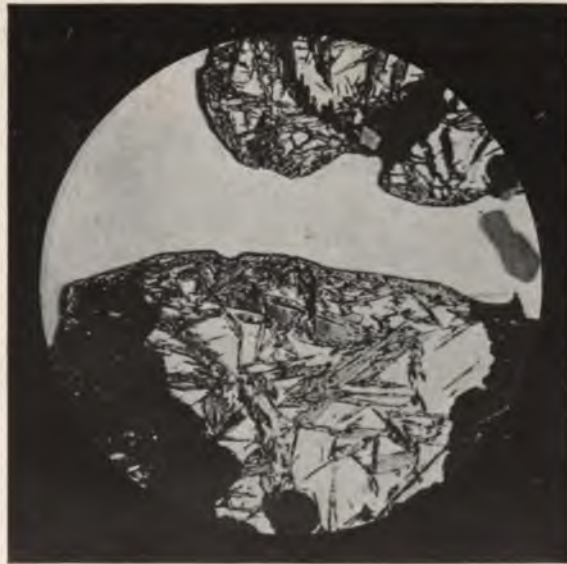
Über die Natur des Troostites waren die Meinungen bis vor kurzem sehr geteilt. Indessen scheint die von Benedicksche Hypothese durch neuere Versuche immer mehr an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen. Benedicks nimmt nämlich an, der Troostit bestände aus einer kolloidalen Lösung von Cementit in Eisen. Demnach würde im Troostit der Cementit bereits aus der Lösung ausgetreten sein, indessen befände er sich noch in einer derart feinen Verteilung, daß er durch das Mikroskop nicht als solcher zu erkennen wäre. Um den Troostit von Sorbit zu unterscheiden, schlägt Benedicks folgendes Merkmal vor: Befindet sich in einer Eisenprobe ein durch das Mikroskop nicht auflösbarer, durch Säuren leicht färbbarer Bestandteil, so ist derselbe als Sorbit zu bezeichnen, wenn die übrige Masse aus Perlit besteht, da-

Goerens, Metallographie.



× 50.

Fig. 152. Weißes Roheisen, abgeschreckt.  
Große weiße Felder: Cementit. Schwarze Knoten:  
Troostit. Grundmasse: Austenit-Martensit.



× 500.

Fig. 153. Material wie Fig. 152.  
Breites weißes Band quer über den oberen Teil der Figur:  
Cementit. Schwarze Felder: Troostit. Graue, spitze sich  
schneidende Nadeln: Martensit. Zwischen diesen heller  
Austenit.



Fig. 154.

Troostit: schwarz, Martensit: graue Nadeln.  
Austenit: weiß.

bald den andern Bestandteil, so daß durch die letztere allein eine sichere Unterscheidung nicht möglich ist. In Fig. 153 und 154 z. B. ist der Martensit dunkel, Austenit hell, während in Lichtbild 155, welches die Struktur eines bei 1000° C gehärteten Werkzeugstahles mit 1,5 %



Fig. 155.

Martensit: hell. Austenit: dunkel.

gegen als Troostit, wenn sich in der Nähe desselben Martensit oder Austenit findet.

#### Der Austenit.

Wird eine Eisen-Kohlenstofflegierung mit hohem, über 1,10 % liegenden Kohlenstoffgehalt bei einer hohen Temperatur in Eiswasser abgeschreckt, so tritt neben dem Martensit ein neuer Bestandteil, der Austenit, auf. Derselbe ist etwas weicher als der Martensit und wird im allgemeinen von diesem verschieden gefärbt. Verdünnte Salzsäure färbt den Martensit lichtbraun, während der Austenit ungefärbt bleibt. Pikrinsäure färbt bald den einen

bald den andern Bestandteil, so daß durch die letztere allein eine sichere Unterscheidung nicht möglich ist. In Fig. 153 und 154 z. B. ist der Martensit dunkel, Austenit hell, während in Lichtbild 155, welches die Struktur eines bei 1000° C gehärteten Werkzeugstahles mit 1,5 % Kohlenstoff wiedergibt, die Verhältnisse sich umkehren. Auf diese Schwierigkeit hat schon Le Chatelier<sup>1</sup> hingewiesen, jedoch kann man in den meisten Fällen den Martensit am Aussehen beurteilen, indem derselbe spießige, nadelförmige Gebilde darstellt, während der Austenit eine fast strukturlose Masse ist.

Taucht man eine austenithaltige Probe in flüssige Luft, so erfährt

1) H. Le Chatelier. — L'austénite. Revue de métallurgie 1904.



der Austenit eine Volumvermehrung, so daß er auf der polierten Fläche im Relief erscheint.

Wenn man auf die verschiedenen Strukturelemente Ferrit, Cementit, Troostit, Sorbit, Martensit, Austenit einen Rückblick wirft, so fällt auf, daß nur vier davon, nämlich Ferrit, Cementit, Martensit, Graphit, sich in das Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstofflegierungen einreihen lassen, während die übrigen darin keinen Platz finden konnten. Nun sind aber namentlich Troostit und Sorbit in der Praxis außerordentlich häufig auftretende Bestandteile. Um hierfür eine Erklärung zu finden, muß man sich vergegenwärtigen, daß dieses Diagramm auf Grund der Phasenlehre konstruiert ist, und daß infolgedessen vorausgesetzt wird, daß die im Diagramm dargestellten Reaktionen, wie z. B.

Martensit  $\rightarrow$  Cementit + Perlit, vollständig verlaufen. Diese Hauptbedingung ist aber gerade bei den vorliegenden Fällen außerordentlich schwer, ja häufig gar nicht zu erfüllen. So ist zum Beispiel bei etwa 1000° der definitive Gleichgewichtszustand vielleicht erst erreicht, wenn das System nur aus Graphit + Ferrit besteht. Ein anderes Beispiel ist das Auftreten des Perlites. Fig. 156 zeigt schön ausgebildeten lamellaren, Fig. 157 strukturfreien Ferrit neben Cementit; auch diese Erscheinungsformen wurden nur durch sorgfältiges Ausglühen und nachfolgendes langsames Abkühlen erzeugt. Die technischen Eisensorten haben nun im allgemeinen eine vollkommen



Fig. 156.

Lamellarer Perlit und freier Cementit (hell).



Fig. 157.

Strukturfreier Cementit neben Ferrit.

verschiedene Behandlung erlitten. Sämtliche Walzprodukte kühlen sich im Vergleich mit den oben erwähnten Beispielen rasch ab, infolgedessen können die inneren Umwandlungen nicht rasch genug folgen, und es entstehen auf diese Weise Zwischengebilde, besonders Sorbit. Bei der Umwandlung

Martensit  $\rightarrow$  Cementit + Perlit

kann man sich eine kontinuierliche Reihe von Umwandlungsprodukten denken, deren Anfangsglied der Martensit, deren Endglied körniger Perlit ist. Hiernach wird der Reihe nach entstehen

Martensit  $\rightarrow$  Troostit  $\rightarrow$  Sorbit  $\rightarrow$  lamellarer Perlit  $\rightarrow$  körniger Perlit, doch sind diese einzelnen Stufen nicht streng voneinander geschieden, sondern laufen ineinander über, ähnlich wie die Farben in dem Spektrum eines glühenden festen Körpers. Ähnlich wie man auch hier zwischen rot und gelb noch orange unterscheidet, kann man auch die Reihe der Umwandlungsprodukte des Martensites noch weiter teilen, wie dies auch

bereits von Kourbatoff<sup>1</sup> geschehen ist, welcher troosto-sorbitische Bestandteile unterscheidet.

Betreffs des Austenits gehen die Ansichten der verschiedenen Autoren ebenfalls auseinander.

Howe<sup>2</sup> nennt die feste Lösung des Kohlenstoffes im Eisen Austenit, also gerade den Bestandteil, welchen wir nach Osmond mit dem Namen Martensit bezeichnet haben.

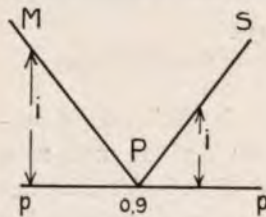


Fig. 158.

Nach der Ansicht von Howe ist Martensit nur ein Zwischenprodukt der Reaktion

festen Lösung  $\rightarrow$  Ferrit + Cementit.

Die einzelnen Stufen dieses Prozesses würden demnach sein:

Austenit  $\rightarrow$  Martensit  $\rightarrow$  Troostit  $\rightarrow$  Sorbit  $\rightarrow$  lam. Perlit  $\rightarrow$  körn. Perlit.

Einen abweichenden Standpunkt nimmt E. Heyn<sup>3</sup> ein; auf seine Ansicht muß an dieser Stelle näher eingegangen werden, da er dieselbe auf einige interessante Beobachtungen stützt, welche zum Teil vereinzelt dastehen. Die Beobachtung Osmonds, daß sehr hoch erhitzter und in Eiswasser plötzlich abgeschreckter Stahl von hohem Kohlenstoffgehalt kein homogenes Gefüge zeigt, hat Heyn auch für sehr niedrig gekohlten Stahl gemacht, während bei einem Gehalte von ca. 0,9 % das Gefüge gleichmäßig, außerordentlich feinnadlig ist. Diesen Vorgang erklärt

1) Kourbatoff. — Revue de métallurgie 1905.

2) H. U. Howe. — Iron Steel and Other Alloys, S. 179. Sauveur a. Whiting, Boston, Mass. U. S. A. 1903.

3) E. Heyn. — Labile und metastabile Gleichgewichte in Eisen-Kohlenstofflegierungen. Zeitschrift für Elektrochemie 1904, S. 491.



Heyn nun wie folgt: In Fig. 158 sei  $MP$  die Linie der Abscheidung von Ferrit,  $PS$  diejenige der Abscheidung von massivem Cementit,  $pp$  die eutektische Perlitlinie. Oberhalb  $MPS$  besteht die ganze Masse aus fester Lösung von Kohlenstoff in Eisen. Ist bei der Abkühlung die Linie  $PM$  oder  $PS$  erreicht, so beginnt die Ferrit- resp. Cementit-ausscheidung, welche sich bis zur Temperatur der Linie  $pp$  fortsetzt. Je rascher nun das Intervall  $i$  durchlaufen werden kann, um so vollständiger wird die Abscheidung von Ferrit und Cementit unterdrückt werden. Nun ist diese Zeit bei dem Punkte  $P$  offenbar gleich Null, hier kann also keine Entmischung eintreten, was durch die Praxis bestätigt wird. Je mehr die Zusammensetzung des Stahles von  $P$  verschieden ist, um so größer wird das Intervall  $i$ , um so länger verweilt die Probe in der einer Entmischung günstigen Temperatur. Rechts von  $P$  bilden sich zwei Produkte, eines  $c$ , welches sich der Zusammensetzung des Cementits nähert (Austenit), ein anderes  $m$ , entsprechend dem Martensit mit  $P\%$  Kohlenstoff. Ebenso bilden sich links von  $P$  Entmischungsprodukte  $f$  und  $m$ , ferritähnliche und Martensit. Da nun die Kristalle  $f$ , trotz ähnlicher Entstehungsweise wie Austenit, keinen besonderen Namen erhalten haben, schlägt Heyn vor, den Namen Austenit fallen zu lassen und auch die entmischten Kristalle unter dem Namen Martensit zusammenzufassen.

## Autorenverzeichnis.

- Abbe** 122  
**Abel** 163  
**Andrews** 161  
**Arnold** 164
- Behrens** 56. 97  
**Benedicks** 52. 156. 164  
**Boudouard** 79
- Campbell** 164  
**Carpenter** 150  
**Cartaud** 117. 161  
**Charpy** 20. 53. 54. 57. 61.  
68. 90. 96. 101. 158
- Deering** 163  
**Dejean** 22
- Erhard** 50  
**Ewing** 114  
**Eyk, van** 38
- Förster** 164  
**Fulton** 161
- Gautier** 48. 55. 56. 68.  
82. 84. 96  
**Goerens** 153  
**Grube** 65. 67. 79. 84  
**Guertler** 81  
**Guillet** 82. 93  
**Guthrie** 54
- Hannover** 114  
**Heycock** 55. 58. 90. 96. 97
- Heyn** 20. 52. 158  
**Holborn** 8  
**Howe** 174  
**Hüttner** 48
- Ischevsky** 118
- Keeling** 150  
**Kennedy** 164  
**Kirke-Rose** 50. 59
- Le Chatelier** 7. 21. 82.  
91. 97  
**Ledebur** 165  
**Levin** 50. 58. 61
- Marktanner-Turneretscher** 125  
**Martens** 161  
**Mathewson** 70  
**Meyer, Lothar** 2  
**Moissan** 164  
**Mönkemeyer** 68. 69  
**Müller** 164  
**Mylus** 164
- Neville** 55. 59. 69. 90.  
96. 97
- Osmond** 4. 59. 115. 117.  
164
- Petrenko** 85
- Read** 164  
**Reinders** 94
- Roberts-Austen** 17. 20.  
50. 54. 59. 90. 97. 145  
**Roland-Gosselin** 53. 60  
**Romanoff** 46  
**Roozeboom** 29. 33. 51.  
77. 149  
**Rosenhain** 114
- Saladin** 21  
**Saniter** 119  
**Sauveur** 52  
**Schertel** 50  
**Schöne** 164  
**Schüller** 126  
**Shepherd** 91  
**Sorby** 167  
**Spring** 46  
**Stead** 161
- Tammann** 48. 50. 63. 73.  
81  
**Thurston** 90. 97  
**Tiemann** 158  
**Troost** 476  
**Troostit** 176  
**Tschernoff** 161
- Vogel** 75. 89
- Werth** 164  
**Weyl** 165  
**Wright** 87  
**Wüst** 158. 173

## Sachverzeichnis.

- A**bkühlungskurve 4  
— graphische Darstellung 12  
Abschwächen der Negative 139  
Achromatische Objektive 122  
Adhäsion 24  
Adurol-Entwickler 137  
Ätzen 117  
Ätzpolieren 116  
Aggregatzustände 2  
Alfenide 96  
Allotrimorpher Kristall 160  
Allotrope Formen 2  
— — des Eisens 4  
Allotropie 1  
Aluminium-Antimon 87  
Aluminiumbronze 84  
Aluminium-Kupfer 82  
— Magnesium 79  
Aluminiummessing 94  
Aluminiumoxyd 112  
Aluminium-Silber 84  
— Zink 60  
Alpakka 96  
Anlassen 116  
Antimon-Blei 53  
— — Zinn 104  
— Kupfer-Blei 105  
— — Zinn 104  
— Silber 90  
— Wismut 48  
— Zink 68  
— Zinn 95  
— — Zink 105  
Aplanatische Objektive 122  
Apochromatische Objektive 122  
Aristopapier 140  
Aufnahme 136  
Austenit 178  
  
**B**eleuchtung im auffallenden Licht 123  
— — durchfallenden Licht 123  
  
**B**eleuchtungsvorrichtung 124  
Blei-Gold 75  
— Magnesium 65  
Bleimessing 93  
Blei-Silber 55  
— Wismut-Zinn 101  
— Zink 46  
— Zinn 54  
Blende 125  
Bromaryt 142  
Bromsilberpapier 142  
Bronzen 97. 104  
  
**C**elloidinpapier 140  
Cementit 148  
Chemische Verbindung zweier Metalle  
62  
Chromatische Aberration 122  
Chronograph 17  
  
**D**iffuses Tageslicht 124  
Diffusion 40  
Dreieckskoordinaten 45  
  
**E**ichung eines Thermoclementes 9  
Einlinsenteil 124  
Eisenchlorid-Wasser 29  
Eisencarbid 148  
Eisen-Mangan 50  
— Silicium 81  
Entwickeln der Negative 137  
Erstarrungsbild 27  
Eutektikum 27  
Eutektische Mischung 27  
  
**F**adenkorrektur 7  
Fehlingsche Lösung 125  
Feinschleifen 107  
Ferronit 162  
Ferrit 146. 159  
Feste Lösung 31

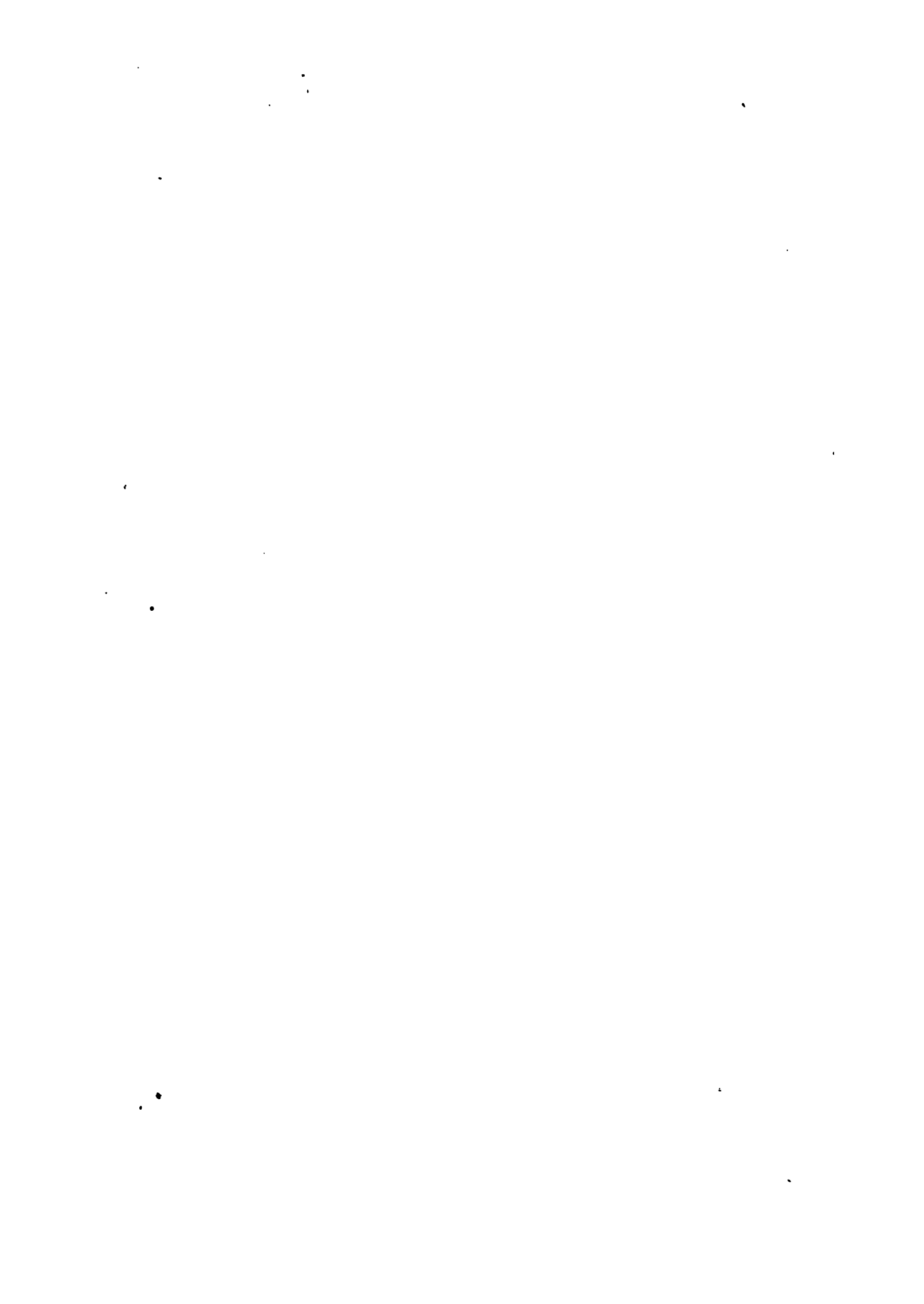


- Fixierbad 138  
 Fixieren der Negative 138  
 — — Positive 140
- G**asglühlicht 124  
 Gelatinepapier 140  
 Glasfilter 125  
 Gold-Kupfer 59  
 — Nickel 61  
 — Platin 50  
 — Zinn 88  
 Graphit 171  
 Graues Roheisen 171
- H**albiertes Roheisen 171  
 Hardenit 174  
 Härten der Negative 138  
 Hysteresis 5
- I**diomorpher Kristall 160  
 Immersionssysteme 132  
 Impfen 9  
 Irisblende 125  
 Isothermen 101
- J**odtinktur 119
- K**admium-Silber 55  
 Kaliumnitrat-Thalliumnitrat 38  
 Kalklicht 124  
 Klären der Negative 140  
 Kohäsion 24  
 Kompensationsokulare 123  
 Kompensationsschaltung nach Heyn 20  
 — — Charpy 20  
 — — Roberts-Austen 18  
 Komponenten 41  
 Konstruktionsstahl 168  
 Kopieren der Positive 140  
 Körniger Perlit 166  
 Korrektur der Temperaturmessung 7  
 Kugelmikroskopstativ 135  
 Kupfer-Nickel 96  
 — Silber 59  
 — Wismut 95  
 — Zink 90  
 — Zinn 97
- L**agermetalle 102  
 Latente Energie 1  
 — Wärme 1  
 Legierungen 40
- Lichtfilter 124  
 — nach Eder 125  
 — — Zettnow 125  
 Lichtquellen 124  
 Löslichkeit 40  
 Löslichkeitskurve 44  
 Löslichkeitsfläche 45
- M**agnesium 79  
 Magnesium-Thallium 84  
 — Zinn 67  
 Manganbronze 94  
 Manganmessing 94  
 Martensit 151, 173  
 Martenssches Mikroskop 127  
 Maximum in dem Zustandsdiagramm 64  
 — verdecktes 73  
 Messing 90  
 Mikroplanare 130  
 Mikroskop 121  
 — nach Martens 127  
 — — Le Chatelier 134  
 Millivoltmeter 8  
 Mischkristalle 32  
 Monochromes Licht 125
- N**atriumpikrat 119  
 Natrium-Zinn 70  
 Neusilber 96  
 Nernstlampe 124  
 Nickel-Zinn 67  
 Normalthermometer 6
- O**berflächenentwicklung 137  
 Objektiv 121  
 Objektmikrometer 133  
 Okular 121  
 Optische Bank 124
- P**erlit 148  
 Perorto-Platten 136  
 Phasen 41  
 Phasenregel 40  
 Physikalische Gemische 23  
 Pikrinsäure 118  
 Planparallelglas 128  
 Planimeter 52  
 Polieren 111  
 Poliermotor 110  
 Polymorphie 3
- Q**uecksilberbogenlampe 124

- R**eliefpolieren 115  
Rembrandtpapier 140
- S**chiebekassette 136  
Schlacke 113  
Schleifbrett 108  
Schleifmethode von Le Chatelier 107  
— — Martens 106  
Schmirgelschlammapparat 109  
Schweißisen 163  
Silber-Zinn 56  
Sonnenlicht 124  
Sorbit 168  
Spezifisches Volumen von Legierungen  
64  
Sphärische Aberration 122
- T**annenbaumkristalle 153  
Tellur-Wismut 69  
Temperaturmessung 5  
Temperkohle 172  
Ternäre Legierungen 100  
Ternäres Eutektikum 102  
Thermoelement 7
- Tiefenentwicklung 137  
Tonen der Positive 140  
Tripelpulver 113  
Troostit 154
- U**mwandlungspunkte des Eisens 4  
Umwandlungswärme 3  
Unterkühlung 3
- V**ergrößerung, Tabellen 133  
Verstärken der Negative 139  
Vertikalilluminator 129
- W**asserkammer 124  
Wässrige Lösungen 25  
Weißes Roheisen 170  
Weißmetall 104  
Werkzeugstahl 170  
Wismut-Zinn 57
- Z**innmessing 94  
Zink-Zinn 58  
Zustandsdiagramm 65  
Zweilinsenteil 124







Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

# METALLURGIE.

Zeitschrift für die gesamte Hüttenkunde:

**Aufbereitung, • Eisen- und Metallhüttenkunde, • Metallographie.**

Herausgeber:

von

**Dr. W. Borchers,**

und

**Dr. F. Wüst,**

Geh. Hofrathswahl, o. Professor der Metallurgie  
und Vorstand des Lehrstuhls für Metallhütten-  
wesen und Eisenmetallurgie an der Kgl. Techn.  
Hochschule Aachen.

o. Professor der Eisenhüttenkunde und Vorstand  
des Eisenhüttenmechanischen-Laboratoriums an der  
Kgl. Techn. Hochschule Aachen.

Erscheint am 8. und 22. eines jeden Monats. — Preis vierteljährlich 5,— Mk.

Probehefte kostenlos.

## Die Metalle.

Geschichte, Vorkommen und Gewinnung,

nebst ausführlicher

**Produktions- und Preis-Statistik.**

Von

Professor Dr. phil. Bernhard Neumann,

Mit zahlreichen Tabellen und 26 farbigen Tafeln. — Preis 16,— Mk.

## Die elektrolytische Raffination des Kupfers

VON

Titus Ulke, M. E.,

Ins Deutsche übertragen von Viktor Engelhardt.

Mit 55 Figuren und 23 Tabellen im Text. — Preis 8,— Mk.

## Die magnetische Untersuchung des Eisens und verwandter Metalle.

Ein Leitfaden für Hütteningenieure.

Von

Dr. Erich Schmidt.

Mit 42 in den Text gedruckten Abbildungen. — Preis 4,— Mk.





JAN 10 1911

